

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-133931

(43)Date of publication of application : 18.05.2001

(51)Int.Cl.

G03C 1/76  
G03C 1/035  
G03C 1/815  
G03C 7/20

(21)Application number : 11-316942

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 08.11.1999

(72)Inventor : HOSOKAWA JUNICHIRO  
TAMAOKI HIROSHI

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photosensitive material using silver halide grains having a high silver chloride content, excellent in suitability to rapid processing and having improved pressure resistance.

SOLUTION: The silver halide color photographic sensitive material has at least one yellow coupler-containing blue-sensitive silver halide emulsion layer, at least one magenta coupler-containing green-sensitive silver halide emulsion layer, at least one cyan coupler-containing red-sensitive silver halide emulsion layer, a 2nd protective layer comprising a non-photosensitive hydrophilic colloidal layer as the top layer and a 1st protective layer adjacent to the 2nd protective layer on the substrate side and adjacent to the blue-sensitive maximum sensitivity layer on the side farther from the substrate on the substrate. Flat platy silver halide grains each having an aspect ratio of  $\geq 2$  and  $\geq 50$  mol% silver chloride content occupy  $\geq 50\%$  of the total projected area of silver halide grains in at least one of the emulsion layers. The elastic modulus of the 1st protective layer is 2-10 times that of the blue-sensitive layer having the maximum sensitivity.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-133931

(P2001-133931A)

(43) 公開日 平成13年5月18日 (2001.5.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)	
G 0 3 C 1/76	5 0 1	G 0 3 C 1/76	5 0 1	2 H 0 1 6
1/035		1/035	C	2 H 0 2 3
			H	
1/815		1/815		
7/20		7/20		
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 44 頁)				

(21) 出願番号 特願平11-316942

(22) 出願日 平成11年11月8日 (1999.11.8)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 細川 淳一郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 玉置 広志

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 高塩化銀含有のハロゲン化銀粒子を用い迅速処理適性に優れかつ圧力性の改良された感光材料を提供すること。

【解決手段】 支持体上にそれぞれ少なくとも1層のイエローカプラーを含有する青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカプラーを含有する緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアンカプラーを含有する赤感性ハロゲン化銀乳剤層、最外層として非感光性親水性コロイド層よりなる第二保護層とこれに隣接して支持体側にありかつ青感性の最高感度層に隣接して支持体より遠い側にある第一保護層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも1層のハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が、アスペクト比2以上、塩化銀含有率50モル%以上の平板状ハロゲン化銀粒子により占められており、かつ第一保護層の弾性率が最高感度を有する青感光性層の弾性率の2倍以上10倍以下であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上にそれぞれ少なくとも1層のイエローカプラーを含有する青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカプラーを含有する緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアンカプラーを含有する赤感性ハロゲン化銀乳剤層、最外層として非感光性親水性コロイド層よりなる第二保護層とこれに隣接して支持体側にありかつ青感性の最高感度層に隣接して支持体より遠い側にある第一保護層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも1層のハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が、アスペクト比2以上、塩化銀含有率50モル%以上の平板状ハロゲン化銀粒子により占められており、かつ第一保護層の弾性率が最高感度を有する青感光性層の弾性率の2倍以上10倍以下であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項2】 主鎖もしくは側鎖に-C(=O)-結合を持つ繰り返し単位からなる水不溶性かつ有機溶媒可溶性の単独もしくは共重合体の少なくとも一種を用いて紫外線吸収剤を乳化分散させて得られる分散物を前記の第一保護層に含有することを特徴とする請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し迅速処理適性に優れ、さらに耐圧力性の改良された感光材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の写真感光材料には種々の性能の要求があるが、ハロゲン化銀乳剤粒子としては、感度、粒状性、シャープネス及び色増感効率の観点から平板状粒子が適していることは当業界ではよく知られている。また近年の現像処理の簡素化や迅速化の要求もとどまることを知らず処理液の低補充化の要求も高い。これらの要求に対し溶解度の高い高塩化銀含有のハロゲン化銀粒子を使用することが有利であり、高塩化銀含有の平板状粒子については欧州特許0534395A1、米国特許5264337、特開平7-168296などに記載されている。

【0003】しかし感光材料に迅速処理適性を付与するために上記の如く高塩化含有の平板状ハロゲン化銀粒子を用いて設計を行うと新たな問題も生じた。高臭化銀含有のハロゲン化銀粒子に比べ高塩化銀含有のハロゲン化銀粒子は固有感度が低いことから、青感性層、緑感性層、赤感性層の感度バランスを好ましくするためには、相対的に青感性層のハロゲン化銀粒子を大サイズに設計することが必要となる。このことは特に一般用の撮影用感材のように青感性層を他の感色性層より上層に位置して設計される感光材料を製作する場合、耐圧力性に大きな悪化を生じた。感光材料はカメラ中を搬送される場合や、処理装置中を通過する際などに感材表面方向から受ける外力により圧力カブリを発生する事がある。このような

擦り傷状もしくは押し傷状のカブリは感材表面に最も近い位置に配置される感光性層が最も影響を受けやすい。

【0004】上記の特開平7-168296等には高塩化銀含有のハロゲン化銀粒子の調製方法の改良により、感度、階調、保存性に優れるハロゲン化銀粒子を開示しているが、実際に感光材料を多層構成で設計しようとする際に生じる課題、圧力性の悪化を解決する方法については記述していない。

【0005】特開平11-24202には保護層と乳剤層の弾性率比を制御することが、マツト剤の乳剤層への貫入を防止する技術として開示されているが、本発明で述べる迅速処理適性を付与するため高塩化銀含有の平板状粒子を用いて撮影感材を多層膜系で実現しようとする際に生じる問題点を解決する方法とは異なる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、高塩化銀含有のハロゲン化銀粒子を用い迅速処理適性に優れかつ圧力性の改良された感光材料を提供する事にある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】(1) 支持体上にそれぞれ少なくとも1層のイエローカプラーを含有する青感性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタカプラーを含有する緑感性ハロゲン化銀乳剤層、シアンカプラーを含有する赤感性ハロゲン化銀乳剤層、最外層として非感光性親水性コロイド層よりなる第二保護層とこれに隣接して支持体側にありかつ青感性の最高感度層に隣接して支持体より遠い側にある第一保護層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも1層のハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上が、アスペクト比2以上、塩化銀含有率50モル%以上の平板状ハロゲン化銀粒子により占められており、かつ第一保護層の弾性率が最高感度を有する青感光性層の弾性率の2倍以上10倍以下であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0008】(2) 主鎖もしくは側鎖に-C(=O)-結合を持つ繰り返し単位からなる水不溶性かつ有機溶媒可溶性の単独もしくは共重合体の少なくとも一種を用いて紫外線吸収剤を乳化分散させて得られる分散物を前記の第一保護層に含有することを特徴とする(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 【0009】

【発明の実施の形態】本発明で規定される弾性率は公知の方法で測定することができる。本発明に関わる弾性率はいわゆるヤング率で定義され、例えばL. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers", Van Nostrand Reinhold, New York, 1962.に記載されるような、引っ張り-歪み試験における応力-歪み曲線の初期勾配によって求めることができる。

【0010】本発明の第一保護層の弾性率は最高感度を有する青感光性層の弾性率の2倍以上10倍以下であるこ

3

と以外に特に制約はないが、圧力性と脆性を両立する観点から2.5倍以上8倍以下が好ましく、3倍以上6倍以下がさらに好ましい。

【0011】本発明の上記目的のため、第一保護層はマトリックス材料としてゼラチン等の親水性コロイドを含し、より高弾性率のポリマーまたは無機酸化物粒子などを添加する事ができる。無機酸化物としては、例えばアルミナ粒子、マイカ、クレイ、コロイド状シリカ、二酸化チタン粒子などが好ましい。これらの添加量としては特に規定はないが、同一層に含有されるゼラチンに対し0.1質量%以上50質量%以下が好ましく、1質量%以上20質量%以下がさらに好ましく、2質量%以上10質量%以下が最も好ましい。

【0012】本発明のアスペクト比2以上の高塩化銀含有の平板粒子は、使用する層に特に規定はないが、青感性層に用いることが好ましく、青感性層及び緑感性層に用いることがより好ましく、青感性層、緑感性層、赤感性層に用いることがさらに好ましい。アスペクト比は2以上であれば良いが、3以上20以下が好ましく4以上15以下がさらに好ましい。

【0013】迅速処理適性の観点から塩化銀含有率は50モル%以上であれば良いが、75モル%以上が好ましく、90モル%以上がさらに好ましい。塩化銀以外にハロゲン化銀が含まれる場合のハロゲン組成は、臭化銀及び/又は沃化銀である。

【0014】本発明に用いることができる主鎖もしくは側鎖に-C(=O)-結合を持つ繰り返し単位からなる水不溶性且つ有機溶媒可溶性の重合体の具体例について以下に詳しく説明する。ここで、主鎖もしくは側鎖に-C(=O)-結合を持つ繰り返し単位からなるとは、-C(=O)-結合を持つ繰り返し単位を少なくとも1種含有することを意味する。水不溶性とは、25℃において水への溶解度が1質量%以下、有機溶媒可溶性とは、25℃での酢酸エチルへの溶解度が1質量%以上であることと定義する。

【0015】(A) ビニル重合体

本発明で用い得るビニル重合体を形成するモノマーとしては、アクリル酸エステル類、具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、*tert*-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-プロモエチルアクリレート、4-クロロブチルアクリレート、シアノエチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、2-クロロシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラ

4

ヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-*iso*-プロポキシアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアクリレート、 $\omega$ -メトキシポリエチレングリコールアクリレート(付加モル数 $n=9$ )、1-プロモ-2-メトキシエチルアクリレート、1, 1-ジクロロ-2-エトキシエチルアクリレート等が挙げられる。その他、下記のモノマー等が使用できる。

【0016】*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、スルホプロピルメタクリレート、*N*-エチル-*N*-フェニルアミノエチルメタクリレート、2-(3-フェニルプロピルオキシ)エチルメタクリレート、ジメチルアミノフェノキシエチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレート、ジプロピレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、2-アセトアセトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-*iso*-プロポキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルメタクリレート、 $\omega$ -メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(付加モル数 $n=6$ )、アリルメタクリレート、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩などを挙げることができる。

【0017】ビニルエステル類：その具体例としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルなど；アクリルアミド類；例えば、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、*te*

5

tert-ブチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、ベンジルアクリルアミド、ヒドロキシメチルアクリルアミド、メトキシエチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、 $\beta$ -シアノエチルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなど；メタクリルアミド類；例えば、メタクリルアミド、メチルメタクリルアミド、エチルメタクリルアミド、プロピルメタクリルアミド、ブチルメタクリルアミド、tert-ブチルメタクリルアミド、シクロヘキシルメタクリルアミド、ベンジルメタクリルアミド、ヒドロキシメチルメタクリルアミド、メトキシエチルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、フェニルメタクリルアミド、ジメチルメタクリルアミド、ジエチルメタクリルアミド、 $\beta$ -シアノエチルメタクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)メタクリルアミドなど；オレフィン類；例えば、ジシクロペンタジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン、2, 3-ジメチルブタジエン等；スチレン類；例えば、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルメチルスチレン、メトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ビニル安息香酸メチルエステルなど；ビニルエーテル類；例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなど；その他として、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチル、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトン、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、ビニリデンクロライド、メチレンマロンニトリル、ビニリデンなどを挙げる事ができる。

【0018】本発明で用い得る重合体に使用されるモノマー（例えば、上記のモノマー）は、種々の目的（例えば、溶解性改良）に応じて、2種以上のモノマーを互いにコモノマーとして使用される。また、溶解性調節のために、共重合体が水溶性にならない範囲において、コモノマーとして下記に例を挙げたような酸基を有するモノマーも用いられる。

【0019】アクリル酸：メタクリル酸：イタコン酸：マレイン酸：イタコン酸モノアルキル、例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノ

6

ノブチルなど；マレイン酸モノアルキル、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなど；シトラコン酸：スチレンスルホン酸：ビニルベンジルスルホン酸：ビニルスルホン酸：アクリロイルオキシアルキルスルホン酸、例えば、アクリロイルオキシメチルスルホン酸、アクリロイルオキシエチルスルホン酸、アクリロイルオキシプロピルスルホン酸など；メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸、例えば、メタクリロイルオキシメチルスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸など；アクリルアミドアルキルスルホン酸、例えば、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など；メタクリルアミドアルキルスルホン酸、例えば、2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など；これらの酸はアルカリ金属（例えば、Na、Kなど）またはアンモニウムイオンの塩であってもよい。

【0020】ここまでに挙げたビニルモノマーおよび本発明に用いられるその他のビニルモノマーの中の親水性のモノマー（ここでは、単独重合体にした場合に水溶性になるものをいう。）をコモノマーとして用いる場合、共重合体が水溶性にならない限りにおいて、共重合体中の親水性モノマーの割合に特に制限はないが、通常、好ましくは40モル%以下、より好ましくは、20モル%以下、更に好ましくは、10モル%以下である。また、本発明で用い得るモノマーと共重合する親水性コモノマーが酸基を有する場合には、画像保存性の観点より、酸基をもつコモノマーの共重合体中の割合は、通常、20モル%以下、好ましくは、10%以下であり、最も好ましくはこのようなコモノマーを含まない場合である。

【0021】重合体中の本発明で用い得るモノマーは、好ましくは、メタクリルレート系、アクリルアミド系およびメタクリルアミド系である。また、通常、2種以上のモノマーを共重合するのが好ましく、特に好ましいのは、アクリルアミド系モノマーと本発明で用い得る他のモノマーとの共重合体やメタクリルレート系モノマーと本発明で用い得る他のモノマーとの共重合体である。また、2種類以上の重合体を併用しても、勿論良い。

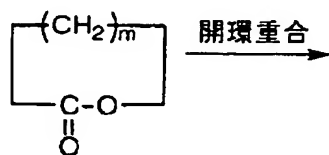
【0022】(B) 多価アルコールと多塩基酸とが縮合して得られるポリエステル樹脂

多価アルコールとしては、 $\text{HO}-\text{R}_1-\text{OH}$  ( $\text{R}_1$ は炭素数2～約12の炭化水素鎖、特に脂肪族炭化水素鎖)なる構造を有するグリコール類、又は、ポリアルキレングリコールが有効であり、多塩基酸としては、 $\text{HOOC}-\text{R}_2-\text{COOH}$  ( $\text{R}_2$ は単なる結合を表わすか、又は、炭素数1～約12の炭化水素鎖)を有するものが有効であ

7

る。

【0023】多価アルコールの具体例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、1, 4-ブタンジオール、イソブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 13-トリデカンジオール、1, 4-ジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、1-メチルグリセリン、エリトリ



【0026】式中、mは4～7の整数を表わす。—CH<sub>2</sub>—鎖は分岐しているものであってもよい。

【0027】このポリエステルをつくるのに使用しうる適当なモノマーとしては、β-プロピオラクトン、ε-カプロラクトン、ジメチルプロピオラクトン等がある。

【0028】本発明で用い得る重合体の分子量や重合度は、本発明の効果に対し実質上大きな影響が無いが高分子量になるにつれ、補助溶剤に溶解する際に時間がかかる等の問題や、溶液粘度が高いために乳化分散しにくくなり、粗大粒子を生じ、その結果、発色性が低下したり、塗布性の不良の原因となる等の問題も起こし易くなる。その対策のために補助溶剤を多量に用い溶液の粘度を下げることは新たな工程上の問題を引き起こすこととなる。上記の観点から重合体の粘度は、用いる補助溶剤100ミリリットル（以下、ミリリットルを「mL」とも表記する）に対し重合体30g溶解した時の粘度が、5,000mPas以下が好ましく、より好ましくは2,000mPas以下である。また本発明に使用しうる重合体の質量平均分子量は好ましくは100万以下2千以上、より好ましくは40万以下5千以上、更に好ましくは15万以下1万以上である。

【0029】本発明で用い得る重合体の補助溶剤としては、一般的な有機溶媒を用いることができるが、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ブトキシエトキシエチルアセテートなどが好ましく用いられる。本発明の重合体の補助溶剤に対する比率は使用される重合体の種類に依り異なり、補助溶剤に対する溶解度や、重合度等、或いは、紫外線吸収剤の溶解度等によって広い範囲に渡って変化する。通常、少なくとも紫外線吸収剤（高沸点溶剤）及び重合体の二ないし

8

ット、マンニット、ソルビットなどが挙げられる。

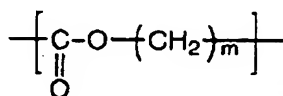
【0024】多塩基酸の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ノナンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロルフタル酸、メタコン酸、イソヒメリン酸、シクロペンタジエン-無水マレイン酸付加物、ロジン-無水マレイン酸付加物等があげられる。

【0025】(C) その他

例えば次のような開環重合で得られるポリエステル

【化1】

下記の繰り返し単位を  
もったポリエステル



三者が補助溶剤に溶解して成る溶液が水中もしくは親水性コロイド水溶液中に容易に分散されるために十分低粘度となるのに必要な量の補助溶剤が使用される。重合体の重合度が高い程、溶液の粘度は高くなるので、重合体の補助溶剤に対する割合を重合体種によらず一律に決めるのは難しいが、通常、約1:1から1:50（重量比）の範囲が好ましい。

【0030】紫外線吸収剤の添加量に特に規定はないが、0.01～2.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.2～1.0g/m<sup>2</sup>がさらに好ましい。

【0031】紫外線吸収剤の分散媒として用いる高沸点有機溶媒の添加量に特に規定はないが、通常は紫外線吸収剤を好ましく溶解し、好ましい吸収特性を持たせるため（高沸点有機溶媒／紫外線吸収剤）質量比で0.1～3.0で用いられる。しかし、本発明のように紫外線吸収剤を分散するために重合体を用いることにより、好ましい溶解性、吸収特性が得られる場合には高沸点有機溶媒を前記質量比で0.1以下で用いることもできる。

【0032】高沸点有機溶媒として用いることのできる分散媒は、ハロゲン化銀写真感光材料に使用される通常の分散媒である。

【0033】高沸点有機溶媒の例としては、アリアルリン酸エステル系、アルキルリン酸エステル系、フタル酸エステル系、安息香酸エステル系、乳酸エステル系、クエン酸エステル系、脂肪酸エステル系、カルボンアミド系、スルホンアミド系、エーテル系、アルコール系、フェノール系、カルボン酸系、パラフィン系、ハロゲン化パラフィン系の高沸点有機溶媒が例として挙げられる。

【0034】本発明に用いられる重合体の具体例の一部を以下に記すが、本発明はこれらに限定されるものでは

9

ない。

- 【0035】P-1) ポリビニルアセテート  
 P-2) ポリビニルプロピオネート  
 P-3) ポリメチルメタクリレート  
 P-4) ポリメチルメタクリレート  
 P-5) ポリメチルアクリレート  
 P-6) 酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体 (95 : 5)  
 (以下、比率は何れもモル比)  
 P-7) ポリ-n-ブチルアクリレート  
 P-8) ポリ-n-ブチルメタクリレート  
 P-9) ポリイソブチルメタクリレート  
 P-10) ポリイソプロピルメタクリレート。  
 【0036】P-11) ポリオクチルアクリレート  
 P-12) n-ブチルアクリレート-アクリルアミド共重合体 (95 : 5)  
 P-13) ステアリルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (90 : 10)  
 P-14) 1, 4-ブタンジオール-アジピン酸ポリエステル  
 P-15) エチレングリコール-セバシン酸ポリエステル  
 P-16) ポリカプロラクトン  
 P-17) ポリプロピオラクトン  
 P-18) ポリジメチルプロピオラクトン  
 P-19) n-ブチルメタクリレート-N-ビニル-2-ピロリドン共重合体 (90 : 10)  
 P-20) メチルメタクリレート-塩化ビニル共重合体 (70 : 30)。  
 【0037】P-21) メチルメタクリレート-スチレン共重合体 (90 : 10)  
 P-22) メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体 (50 : 50)  
 P-23) n-ブチルメタクリレート-メチルメタクリレート-スチレン共重合体 (50 : 30 : 20)  
 P-24) 酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体 (85 : 15)  
 P-25) 塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体 (65 : 35)  
 P-26) メチルメタクリレート-アクリルニトリル共重合体 (65 : 35)  
 P-27) ジアセトンアクリルアミド-メチルメタクリレート共重合体 (50 : 50)  
 P-28) メチルビニルケトン-イソブチルメタクリレート共重合体 (55 : 45)  
 P-29) エチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート共重合体 (70 : 30)  
 P-30) ジアセトンアクリルアミド-n-ブチルアクリレート共重合体 (60 : 40)。  
 【0038】P-31) メチルメタクリレート-スチ

10

- レンメチルメタクリレート-ジアセトンアクリルアミド共重合体 (40 : 40 : 20)  
 P-32) n-ブチルアクリレート-スチレンメタクリレート-ジアセトンアクリルアミド共重合体 (70 : 20 : 10)  
 P-33) ステアリルメタクリレート-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (50 : 40 : 10)  
 P-34) メチルメタクリレート-スチレン-ビニルスルホンアミド共重合体 (70 : 20 : 10)  
 10 P-35) メチルメタクリレート-フェニルビニルケトン共重合体 (70 : 30)  
 P-36) n-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート-n-ブチルメタクリレート共重合体 (35 : 35 : 30)  
 P-37) n-ブチルアクリレート-ベンチルメタクリレート-N-ビニル-2-ピロリドン共重合体 (38 : 38 : 24)  
 P-38) メチルメタクリレート-n-ブチルメタクリレート-イソブチルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (37 : 29 : 25 : 9)  
 20 P-39) n-ブチルメタクリレート-アクリル酸 (95 : 5)  
 P-40) メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (95 : 5)。  
 【0039】P-41) ベンジルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (90 : 10)  
 P-42) n-ブチルメタクリレート-メチルメタクリレート-ベンジルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (35 : 35 : 25 : 5)  
 30 P-43) n-ブチルメタクリレート-メチルメタクリレート-ベンジルメタクリレート共重合体 (35 : 30 : 30)  
 P-44) ポリベンチルアクリレート  
 P-45) シクロヘキシルメタクリレート-メチルメタクリレート-n-プロピルメタクリレート共重合体 (37 : 29 : 34)  
 P-46) ポリベンチルメタクリレート  
 P-47) メチルメタクリレート-n-ブチルメタクリレート共重合体 (65 : 35)  
 40 P-48) ビニルアセテート-ビニルプロピオネート共重合体 (75 : 25)  
 P-49) n-ブチルメタクリレート-3-アクリルオキシブタン-1-スルホン酸ナトリウム共重合体 (97 : 3)  
 P-50) n-ブチルメタクリレート-メチルメタクリレート-アクリルアミド共重合体 (35 : 35 : 30)。  
 【0040】P-51) n-ブチルメタクリレート-メチルメタクリレート-塩化ビニル共重合体 (37 : 36 : 27)

## 11

- P-52) n-ブチルメタクリレート-スチレン共重合体 (90:10)  
 P-53) メチルメタクリレート-N-ビニル-2-ピロリドン共重合体 (90:10)  
 P-54) n-ブチルメタクリレート-塩化ビニル共重合体 (90:10)  
 P-55) n-ブチルメタクリレート-スチレン共重合体 (70:30)  
 P-56) ポリ (N-sec-ブチルアクリルアミド)  
 P-57) ポリ (N-tert-ブチルアクリルアミド)  
 P-58) ジアセトンアクリルアミド-メチルメタクリレート共重合体 (62:38)  
 P-59) ポリシクロヘキシルメタクリレート  
 P-60) N-tert-ブチルアクリルアミド-メチルメタクリレート共重合体 (30:70)。  
 【0041】P-61) ポリ (N, N-ジブチルアクリルアミド)  
 P-62) ポリ (tert-ブチルメタクリレート)  
 P-63) tert-ブチルメタクリレート-メチルメタクリレート共重合体 (70:30)  
 P-64) ポリ (N-tert-ブチルメタクリルアミド)  
 P-65) N-tert-ブチルアクリルアミド-メチルフェニルメタクリレート共重合体 (60:40)  
 P-66) メチルメタクリレート-アクリルニトリル共重合体 (70:30)  
 P-67) メチルメタクリレート-メチルビニルケトン共重合体 (38:72)  
 P-68) メチルメタクリレート-スチレン共重合体 (75:25)

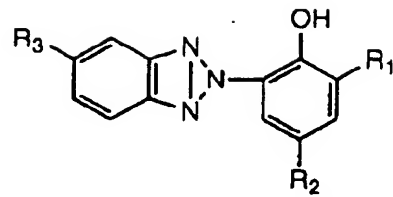
## 12

- P-69) メチルメタクリレート-ヘキシルメタクリレート共重合体 (70:30)  
 P-70) ポリ (N-n-ブチルメタクリルアミド)。  
 【0042】P-71) ポリ (N-iso-ブチルアクリルアミド)  
 P-72) ポリ (N-sec-ブチルアクリルアミド)  
 P-73) ポリ (N-tert-ブチルアクリルアミド)  
 P-74) ポリ (N-フェニル-アクリルアミド)  
 P-75) ポリ (N, N-ジブチル-アクリルアミド)  
 P-76) ポリシクロヘキシルメタアクリレート。  
 【0043】本発明に用いられる紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系の化合物が代表として挙げられる。前者は常温で固体のものや液体のものがあり、これらは特公昭55-36984号、同55-12587号、特開昭58-214152号、同58-22184号、同59-46646号、同59-109055号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-5496号、同48-41572号、米国特許3,754,919号、同4,220,711号等に記載されており、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。  
 【0044】本発明に用いられる紫外線吸収剤の具体例の一部を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。  
 【0045】  
 【化2】



13

14

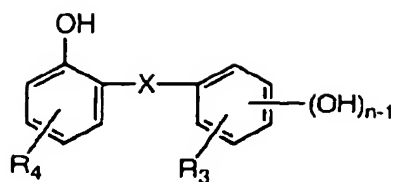


UV No.	R <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
U-1	H	H	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)
U-2	H	H	-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (n)
U-3	H	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
U-4	Cl	H	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (t)
U-5	Cl	H	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
U-6	H	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (sec)	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)
U-7	H	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (t)	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (t)
U-8	H	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
U-9	H	-CH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)
U-10	Cl	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)
U-11	Cl	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (sec)	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)
U-12	Cl	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
U-13	-OCH <sub>3</sub>	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (sec)	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)
U-14	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (sec)	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
U-15	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (t)	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (t)

【 0 0 4 6 】

【化 3】

15



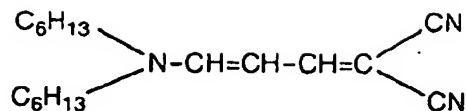
16

UV No.	X	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	n	-(OH)
U-16	-CO-	5-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	1	
U-17	-CO-	5-OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	H	1	
U-18	-CO-	5-OC <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	H	1	
U-19	-CO-	5-OC <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	H	1	
U-20	-CO-	4-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4'-OCH <sub>3</sub>	3	2',5'-
U-21	-CO-	5-COCH <sub>3</sub>	3'-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3	2',6'-
U-22	-CO-	5-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	4'-COCH <sub>3</sub>	2	2'-
U-23	-CO-	5-COCH <sub>3</sub>	3'-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	3	2',6'-
U-24	-CO-	4-OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	4'-OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(p)CH <sub>3</sub>	2	2'-
U-25	-CO-	5-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	4'-COC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(p)CH <sub>3</sub>	3	2',6'-
U-26	-COO-	4-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	4'-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	1	
U-27	-COO-	H	4'-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	1	
U-28	-COO-	4-OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	5'-OCH <sub>3</sub>	2	2'-
U-29	-COO-	3-OCH <sub>3</sub>	5'-OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	2	2'-

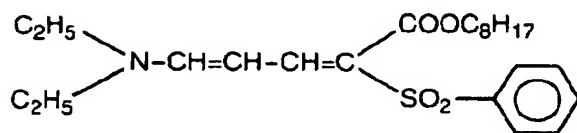
【 0 0 4 7 】

【 化 4 】

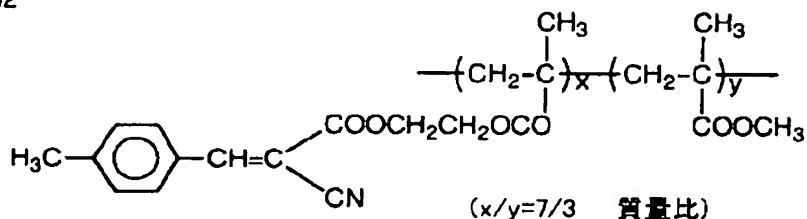
17  
U-30



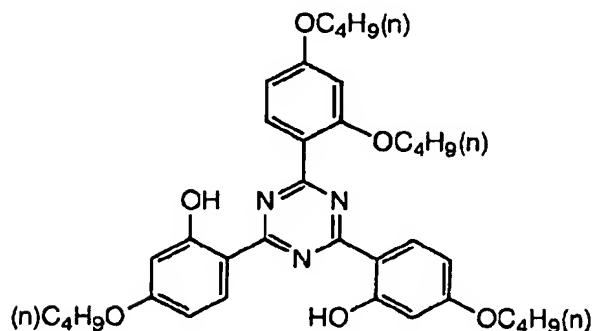
U-31



U-32



U-33



【0048】本発明の感光材料は、支持体上に各々少なくとも1層の青感性、緑感性及び赤感性の感光性層が設けられていればよい。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る単位感光性層を、青感性、緑感性及び赤感性の各々につき1つ有するハロゲン化銀カラー写真感光材料である。本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロ

40 ゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。

【0049】これらには、後述のカプラー、D I R化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1, 121, 470あるいはGB 923, 045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0050】具体例として支持体から最も遠い側から、

高感度青感光性層 (BH) / 低感度青感光性層 (BL) / 高感度緑感光性層 (GH) / 低感度緑感光性層 (GL) / 高感度赤感光性層 (RH) / 低感度赤感光性層 (RL) の順、または BH/BL/GL/GH/RH/RL の順、または BH/BL/GL/GL/RL/RH の順等に設置することができる。

【0051】また特公昭55-34932公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GH/RH/GL/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GH/RHの順に配列することもできる。

【0052】また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層/高感度乳剤層/低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0053】その他、高感度乳剤層/低感度乳剤層/中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層/中感度乳剤層/高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。

【0054】また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0055】色再現を改良するために、US4,663,271、同4,705,744、同4,707,436、特開昭62-160448、同63-89850の明細書記載の、BL、GL、RLなどの主感光性層と分光感度が異なる重層効果のドナー層 (CL) を主感光性層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0056】以下に、本願発明に係る平板状ハロゲン化銀粒子を含む乳剤以外のハロゲン化銀乳剤について述べる。

【0057】本発明に用いられる好ましい感光性ハロゲン化銀として、50モル%以上の塩化銀を含む、塩化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀が好ましい。

【0058】写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

【0059】ハロゲン化銀の粒径は、約0.2 $\mu$ m以下の微粒子でも投影面積直径が約10 $\mu$ mに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

【0060】本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー (以下、RDと略す) No. 17643 (1978年12月)、22~23頁、"I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)"、および同No. 18716 (1979年11月)、648頁、同No. 307105 (1989年11

月)、863~865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, Chimie et Physique Photographiques, Paul Montel, 1967)、ダフイン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964) などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0061】US 3,574,628、同 3,655,394およびGB 1,413,748に記載された単分散乳剤も好ましい。

【0062】また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子が特に好ましく本発明に使用できる。平板状粒子は、主平面が(100)でも、(111)でも良く、主平面が(100)の粒子に関しては米国特許第530938号、同5264337号、同5292632号等に記載された方法等で調製できる。また、主平面が(111)の粒子に関しては、特開平10-221827号 P38 14行~P45 20行記載の方法等で調製できる。主平面が(100)であるとは、ハロゲン化銀粒子の概評面の50%以上が(100)で構成されるハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上を占めることを示す。同様に、主平面が(111)であるとは、ハロゲン化銀粒子の概評面の50%以上が(111)で構成されるハロゲン化銀粒子が全投影面積の50%以上を占めることを示す。

【0063】結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0064】本発明に使用する乳剤は転位を有してもよい。平板状粒子においてはフリンジに転位を有することが好ましい。転位を導入する方法としては沃化アルカリ、臭化アルカリ等の水溶液を添加して高沃化銀、高臭化銀層を形成する方法や、AgI、AgBr微粒子を添加する方法や、特開平5-323487に記載の方法などを用いることができる。

【0065】本発明で用い得るハロゲン化銀乳剤は粒子形成中や粒子形成後にイリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉛、鉄、マグネシウム、カルシウムといった多価金属を添加することができる。多価金属は、単塩の形で添加しても、金属錯体塩の形で、多核錯体の形で添加しても良く、また、多価金属を微粒子に添加した形で添加できる。上記金属イオンをハロゲン化銀粒子ヘドープ時、その方法については、米国特許第3761276号、同4395478号明細書および特開昭59-21

## 21

6136号公報等に記載されている。

【0066】また、金属イオンの添加法としては、上記方法以外に米国特許第4879208号、欧州特許第048752号記載のごとく微小なハロゲン化銀粒子中にドープして供給してもよい。

【0067】上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

【0068】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はR D No. 17643、同No. 18716および同No. 307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0069】本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0070】US 4,082,553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4,626,498、特開昭59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4,626,498、特開昭59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内

添加剤の種類	R D 17643
1. 化学増感剤	23頁
2. 感度上昇剤	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁
4. 増白剤	24頁
5. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25～26頁
6. バインダー	26頁
7. 可塑剤、 潤滑剤	27頁
8. 塗布助剤、	26～27頁

## 22

部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01～0.75 $\mu$ m、特に0.05～0.6 $\mu$ mが好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の±40%以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0071】本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が90～100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5～10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01～0.5 $\mu$ mが好ましく、0.02～0.2 $\mu$ mがより好ましい。

【0072】微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【0073】本発明の感光材料の塗布銀量は、8.0g/m<sup>2</sup>以下が好ましい。

【0074】本発明に使用できる写真用添加剤もR Dに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

【0075】	
R D 18716	R D 307105
648 頁右欄	866頁
648頁右欄	
648 頁右欄	866 ～868 頁
～649 頁右欄	
647 頁右欄	868頁
649 頁右欄	873頁
～650 頁左欄	
651 頁左欄	873 ～874 頁
650 頁右欄	876頁
650 頁右欄	875 ～876 頁

## 23

## 表面活性剤

9. スタチツク 27頁

## 防止剤

## 10. マツト剤

【0076】本発明の感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

【0077】イエローカプラー：EP 502, 424Aの式(I), (II)で表わされるカプラー；EP 513, 496Aの式(I), (2)で表わされるカプラー（特に18頁のY-28）；EP 568, 037Aのクレーム1の式(I)で表わされるカプラー；US 5, 066, 576のカラム1の45～55行の一般式(I)で表わされるカプラー；特開平4-274425の段落0008の一般式(I)で表わされるカプラー；EP 498, 381A1の40頁のクレーム1に記載のカプラー（特に18頁のD-35）；EP 447, 969A1の4頁の式(Y)で表わされるカプラー（特に、Y-1(17頁), Y-54(41頁)）；US 4, 476, 219のカラム7の36～58行の式(II)～(I V)で表わされるカプラー（特にII-17, 19(カラム17), II-24(カラム19)）。

【0078】マゼンタカプラー：特開平3-39737(L-57(11頁右下), L-68(12頁右下), L-77(13頁右下)；EP 456, 257の[A-4]-63(134頁), [A-4]-73, -75(139頁)；EP 486, 965のM-4, -6(26頁), M-7(27頁)；EP 571, 959AのM-45(19頁)；特開平5-204106の(M-1)(6頁)；特開平4-362631の段落0237のM-22。

【0079】シアンカプラー：特開平4-204843のCX-1, 3, 4, 5, 11, 12, 14, 15(14～16頁)；特開平4-43345のC-7, 10(35頁), 34, 35(37頁), (I-1), (I-17)(42～43頁)；特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

ポリマーカプラー：特開平2-44345のP-1, P-5(11頁)。

【0080】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US 4, 366, 237, GB 2, 125, 570, EP 96, 873B, DE 3, 234, 533に記載のものが好ましい。

【0081】発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、EP 456, 257A1の5頁に記載の式(CI), (CII), (CIII), (CIV)で表わされるイエローカラーシアンカプラー（特に84頁のYC-86）、該EPに記載のイエローカラーマゼンタカプラーExM-7(202頁)、EX-1(249頁)、EX-7(251頁)、US 4, 833, 069に記載のマゼンタカラーシアンカプラーCC-9(カラム8)、CC-13(カラム10)、US 4, 837, 136の(2)(カラム8)、W092/11575のクレーム1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー（特に36～45頁の例示化合物）が好ましい。

【0082】現像主薬酸化物と反応して写真的に有用な化合物残基を放出する化合物（カプラーを含む）としては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：EP 378, 236A1の11頁に記載の式(I), (II), (III), (IV)で表わされる化合物（特にT-101(30頁), T-104(31頁), T-113(36頁), T-131(45頁), T-144(51頁), T-158(58頁)）、EP43

## 24

650 頁右欄

876 ～877 頁

878 ～879 頁。

6, 938A2の7頁に記載の式(I)で表わされる化合物（特にD-49(51頁)）、EP 568, 037Aの式(I)で表わされる化合物（特に(23)(11頁)）、EP 440, 195A2の5～6頁に記載の式(I), (II), (III)で表わされる化合物（特に29頁のI-(I)）；漂白促進剤放出化合物：EP 310, 125A2の5頁の式(I), (I')で表わされる化合物（特に1頁の(60), (61)）及び特開平6-59411の請求項1の式(I)で表わされる化合物（特に(7)(7頁)）；リガンド放出化合物：US 4, 555, 478のクレーム1に記載のLIG-Xで表わされる化合物（特にカラム12の21～41行目の化合物）；ロイコ色素放出化合物：US4, 749, 641のカラム3～8の化合物1～6；蛍光色素放出化合物：US 4, 774, 181のクレーム1のCOUP-DYEで表わされる化合物（特にカラム7～10の化合物1～11）；現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物：US 4, 656, 123のカラム3の式(I), (2), (3)で表わされる化合物（特にカラム25の(I-22)）及びEP 450, 637A2の75頁36～38行目のExZK-2；離脱して初めて色素となる基を放出する化合物：US 4, 857, 447のクレーム1の式(I)で表わされる化合物（特にカラム25～36のY-1～Y-19）。

【0083】カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。油溶性有機化合物の分散媒：特開昭62-15272のP-3, 5, 16, 19, 25, 30, 42, 49, 54, 55, 66, 81, 85, 86, 93(140～144頁)；油溶性有機化合物の含浸用ラテックス：US 4, 199, 363に記載のラテックス；現像主薬酸化物スカベンジャー：US 4, 978, 606のカラム2の54～62行の式(I)で表わされる化合物（特にI-, (I), (2), (6), (12)(カラム4～5)、US 4, 923, 787のカラム2の5～10行の式（特に化合物1(カラム3)）；ステイン防止剤：EP 298321Aの4頁30～33行の式(I)～(III), 特にI-47, 72, III-1, 27(24～48頁)；褪色防止剤：EP 298321AのA-6, 7, 20, 21, 23, 24, 25, 26, 30, 37, 40, 42, 48, 63, 90, 92, 94, 164(69～118頁), US5, 122, 444のカラム25～38のII-1～III-23, 特にIII-10, EP 471347Aの8～12頁のI-1～III-4, 特にII-2, US 5, 139, 931のカラム32～40のA-1～48, 特にA-39, 42；発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材：EP 411324Aの5～24頁のI-1～II-15, 特にI-46；ホルマリンスカベンジャー：EP 477932Aの24～29頁のSCV-1～28, 特にSCV-8；硬膜剤：特開平1-214845の17頁のH-1, 4, 6, 8, 14, US4, 618, 573のカラム13～23の式(VII)～(XII)で表わされる化合物(H-1～54), 特開平2-214852の8頁右下の式(6)で表わされる化合物(H-1～76), 特にH-14, US 3, 325, 287のクレーム1に記載の化合物；現像抑制剤ブレイカー：特開昭62-168139のP-24, 37, 39(6～7頁)；US 5, 019, 492のクレーム1に記載の化合物, 特にカラム7の28, 29；防腐剤、防霉剤：US 4, 923, 790のカラム3～15のI-1～II

25

I-43, 特にII-1, 9, 10, 18, III-25; 安定剤、かぶり防止剤: US 4, 923, 793のカラム6~16のI-1~(14), 特にI-1, 60, (2), (13), US 4, 952, 483のカラム25~32の化合物1~65, 特に36; 化学増感剤: トリフェニルホスフィンセレニド, 特開平5-40324の化合物50; 染料: 特開平3-156450の15~18頁のa-1~b-20, 特にa-1, 12, 18, 27, 35, 36, b-5, 27~29頁のV-1~23, 特にV-1, EP 445627Aの33~55頁のF-I-1~F-II-43, 特にF-I-11, F-II-8, EP 457153Aの17~28頁のIII-1~36, 特にIII-1, 3, WO 88/04794の8~26のDye-1~124の微結晶分散体, EP 319999Aの6~11頁の化合物1~22, 特に化合物1, EP 519306Aの式(1)ないし(3)で表わされる化合物D-1~87(3~28頁), US 4, 268, 622の式(I)で表わされる化合物1~22(カラム3~10), US 4, 923, 788の式(I)で表わされる化合物(I)~(31)(カラム2~9)。

【0084】本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーのような種々のカラー感光材料に適用することができる。また、特公平2-32615、実公平3-39784に記載されているレンズ付きフィルムユニット用に好適である。

【0085】本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR.D.No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。

【0086】本発明の感光材料は、支持体に最も近い感光性ハロゲン化銀層からこの写真感光材料の表面までの厚みが24 $\mu$ m以下であることが好ましく、22 $\mu$ m以下が更に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚がその1/2に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン(A. Green)らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng.), 19巻、2、124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式:(最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚により計算できる。

【0087】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が2 $\mu$ m~20 $\mu$ mの親水性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、

26

可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150~500%が好ましい。

【0088】本発明の感光材料は、前述のR.D.No. 17643の28~29頁、同No. 18716の651左欄~右欄、および同No. 307105の880~881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0089】次に、本発明に使用されるカラーネガフィルム用の処理液について説明する。本発明に使用される発色現像液には、特開平4-121739の第9頁右上欄1行~第11頁左下欄4行に記載の化合物を使用することができる。特に迅速な処理を行う場合の発色現像主薬としては、2-メチル-4-[N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ]アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アミノ]アニリン、2-メチル-4-[N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)アミノ]アニリンが好ましい。

【0090】これらの発色現像主薬は発色現像液1リットル(以下、リットルを「L」とも表記する)あたり0.01~0.08モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.015~0.06モル、更には0.02~0.05モルの範囲で使用することが好ましい。また発色現像液の補充液には、この濃度の1.1~3倍の発色現像主薬を含有させておくことが好ましく、特に1.3~2.5倍を含有させておくことが好ましい。

【0091】発色現像液の保恒剤としては、ヒドロキシルアミンが広範に使用できるが、より高い保恒性が必要な場合は、アルキル基やヒドロキシルアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシルアルキル基などの置換基を有するヒドロキシルアミン誘導体が好ましく、具体的にはN,N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミン、モノメチルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、モノエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、N,N-ジ(カルボキシエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。上記の中でも、特にN,N-ジ(スルホエチル)ヒドロキシルアミンが好ましい。これらはヒドロキシルアミンと併用してもよいが、好ましくはヒドロキシルアミンの代わりに、1種または2種以上使用することが好ましい。

【0092】保恒剤は1Lあたり0.02~0.2モルの範囲で使用することが好ましく、特に0.03~0.15モル、更には0.04~0.1モルの範囲で使用することが好ましい。また補充液においては、発色現像主薬の場合と同様に、母液(処理タンク液)の1.1~3倍の濃度で保恒剤を含有させておくことが好ましい。

【0093】発色現像液には、発色現像主薬の酸化物のタール化防止剤として亜硫酸塩が使用される。亜硫酸塩は1Lあたり0.01~0.05モルの範囲で使用するのが好ましく、特に0.02~0.04モルの範囲が好ましい。補充液においては、これらの1.1~3倍の濃度で使用するこ

27

が好ましい。

【0094】また、発色現像液のpHは9.8～11.0の範囲が好ましいが、特に10.0～10.5が好ましく、また補充液においては、これらの値から0.1～1.0の範囲で高い値に設定しておくことが好ましい。このようなpHを安定して維持するには、炭酸塩、リン酸塩、スルホサリチル酸塩、ホウ酸塩などの公知の緩衝剤が使用される。

【0095】発色現像液の補充量は、感光材料1m<sup>2</sup>あたり80～1300mLが好ましいが、環境汚濁負荷の低減の観点から、より少ない方が好ましく、具体的には80～600mL、更には80～400mLが好ましい。

【0096】発色現像液中の臭化物イオン濃度は、通常、1Lあたり0.01～0.06モルであるが、感度を保持しつつカブリを抑制してディスクリミネーションを向上させ、かつ、粒状性を良好させる目的からは、1Lあたり0.015～0.03モルに設定することが好ましい。臭化物イオン濃度をこのような範囲に設定する場合に、補充液には下記の式で算出した臭化物イオンを含有させればよい。ただし、Cが負になる時は、補充液には臭化物イオンを含有させないことが好ましい。

【0097】 $C = A - W / V$

C：発色現像補充液中の臭化物イオン濃度（モル/L）

A：目標とする発色現像液中の臭化物イオン濃度（モル/L）

W：1m<sup>2</sup>の感光材料を発色現像した場合に、感光材料から発色現像液に溶出する臭化物イオンの量（モル）

V：1m<sup>2</sup>の感光材料に対する発色現像補充液の補充量（L）。

【0098】また、補充量を低減した場合や、高い臭化物イオン濃度に設定した場合、感度を高める方法として、1-フェニル-3-ピラゾリドンや1-フェニル-2-メチル-2-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンに代表されるピラゾリドン類や3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールに代表されるチオエーテル化合物などの現像促進剤を使用することも好ましい。

【0099】本発明における漂白能を有する処理液には、特開平4-125558の第4頁左下欄16行～第7頁左下欄6行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。

【0100】漂白剤は酸化還元電位が150mV以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平5-72694、同5-173312に記載のものが好ましく、特に1,3-ジアミノプロパン四酢酸、特開平5-173312号第7頁の具体例1の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。

【0101】また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平4-251845、同4-268552、EP588,289、同591,934、特開平6-208213に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液1Lあたり0.05～0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、0.1

28

モル～0.15モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、1Lあたり0.2モル～1モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に0.3～0.8モルを含有させることが好ましい。

【0102】漂白能を有する液の補充液には、基本的に以下の式で算出される各成分の濃度を含有させる。これにより、母液中の濃度を一定に維持することができる。

【0103】

$CR = CT \times (V1 + V2) / V1 + CP$

CR：補充液中の成分の濃度

CT：母液（処理タンク液）中の成分の濃度

CP：処理中に消費された成分の濃度

V1：1m<sup>2</sup>の感光材料に対する漂白能を有する補充液の補充量（mL）。

V2：1m<sup>2</sup>の感光材料による前浴からの持ち込み量（mL）。

【0104】その他、漂白液にはpH緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭53-95630、RDNo.17129、US3,893,858に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。

【0105】漂白液には、感光材料1m<sup>2</sup>あたり50～1000mLの漂白補充液を補充することが好ましく、特に80～500mL、さらには100～300mLの補充をすることが好ましい。さらに漂白液にはエアレーションを行なうことが好ましい。

【0106】定着能を有する処理液については、特開平4-125558の第7頁左下欄10行～第8頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。

【0107】特に、定着速度と保恒性を向上させるために、特開平6-301169の一般式（I）と（II）で表される化合物を、単独あるいは併用して定着能を有する処理液に含有させることが好ましい。またp-トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平1-224762に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。

【0108】漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。

【0109】漂白、漂白定着、定着工程においては、特開平1-309059に記載のジェット攪拌を行なうことが特に好ましい。

【0110】漂白定着また定着工程における補充液の補充量は、感光材料1m<sup>2</sup>あたり100～1000mLであり、好ましくは150～700mL、特に好ましくは200～600mLである。

【0111】漂白定着や定着工程には、各種の銀回収装置をインラインやオフラインで設置して銀を回収することが好ましい。インラインで設置することにより、液中



29

の銀濃度を低減して処理できる結果、補充量を減少させることができる。また、オフラインで銀回収して残液を補充液として再利用することも好ましい。

【0112】漂白定着工程や定着工程は複数の処理タンクで構成することができ、各タンクはカスケード配管して多段向流方式にすることが好ましい。現像機の大きさとのバランスから、一般には2タンクカスケード構成が効率的であり、前段のタンクと後段のタンクにおける処理時間の比は、0.5:1~1:0.5の範囲にすることが好ましく、特には0.8:1~1:0.8の範囲が好ましい。

【0113】漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

【0114】水洗及び安定化工程に関しては、上記の特開平4-125558、第12頁右下欄6行~第13頁右下欄第16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安定液にはホルムアルデヒドに代わってEP 504, 609, 同519, 190に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平4-362943に記載のN-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカプラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。

【0115】また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559に記載の安定液が好ましく使用できる。

【0116】水洗および安定液の補充量は、感光材料1m<sup>2</sup>あたり80~1000mLが好ましく、特には100~500mL、さらには150~300mLが、水洗または安定化機能の確保と環境保全のための廃液減少の両面から好ましい範囲である。このような補充量で行なう処理においては、バクテリアや菌の繁殖防止のために、チアベンダゾール、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3オン、5-クロロ-2-メチルイソチアゾリン-3-オンのような公知の防黴剤やゲンタマイシンのような抗生物質、イオン交換樹脂等によって脱イオン処理した水を用いることが好ましい。脱イオン水と防黴剤や抗生物質は、併用することがより効果的である。

【0117】また、水洗または安定液タンク内の液は、特開平3-46652、同3-53246、同-355542、同3-121448、同3-126030に記載の逆浸透膜処理を行なって補充量を減少させることも好ましく、この場合の逆浸透膜は、低圧逆浸透膜であることが好ましい。

【0118】本発明における処理においては、発明協会公開技報、公技番号94-4992に開示された処理液の蒸発補正を実施することが特に好ましい。特に第2頁の(式-1)に基づいて、現像機設置環境の温度及び湿度情報を用いて補正する方法が好ましい。蒸発補正に使用する水は、水洗の補充タンクから採取することが好ましく、

30

その場合は水洗補充水として脱イオン水を用いることが好ましい。

【0119】本発明に用いられる処理剤としては、上記公開技報の第3頁右欄15行から第4頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、第3頁右欄の第22行から28行に記載のフィルムプロセサーが好ましい。

【0120】本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

【0121】本発明に使用される処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-17453には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655、同4-230748には真空包装した粉末あるいは顆粒、同4-221951には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭51-61837、特開平6-102628には錠剤、特表昭57-500485にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。

【0122】これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は500~1500μmの厚さで、容器に使用され、酸素透過性を20mL/m<sup>2</sup>・24hrs・atm以下にすることが好ましい。

【0123】次に本発明に使用されるカラー反転フィルム用の処理液について説明する。

【0124】カラー反転フィルム用の処理については、アズテック有限会社発行の公知技術第6号(1991年4月1日)第1頁5行~第10頁5行、及び第15頁8行~第24頁2行に詳細に記載されており、その内容はいずれも好ましく適用することができる。

【0125】カラー反転フィルムの処理においては、画像安定化剤は調整浴か最終浴に含有される。このような画像安定化剤としては、ホルマリンのほかにホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、N-メチロールアゾール類があげられるが、作業環境の観点からホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムかN-メチロールアゾール類が好ましく、N-メチロールアゾール類としては、特にN-メチロールトリアゾールが好ましい。また、カラーネガフィルムの処理において記載した発色現像液、漂白液、定

31

着液、水洗水などに関する内容は、カラー反転フィルムの処理にも好ましく適用できる。

【0126】上記の内容を含む好ましいカラー反転フィルムの処理剤として、イーストマンコダック社のE-6処理剤及び富士写真フィルム(株)のCR-56処理剤をあげることができる。

【0127】次に、本発明に用いられる磁気記録層について説明する。本発明に用いられる磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

【0128】本発明で用いられる磁性体粒子は、 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などの強磁性酸化鉄、Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着マグネタイト、Co含有マグネタイト、強磁性二酸化クロム、強磁性金属、強磁性合金、六方晶系のBaフェライト、Srフェライト、Pbフェライト、Caフェライトなどを使用できる。Co被着 $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ などのCo被着強磁性酸化鉄が好ましい。形状としては針状、米粒状、球状、立方体状、板状等いずれでもよい。比表面積では $S_{\text{BET}}$ で $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上が特に好ましい。

【0129】強磁性体の飽和磁化( $\sigma_s$ )は、好ましくは $3.0 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^5 \text{A/m}$ であり、特に好ましくは $4.0 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{A/m}$ である。強磁性体粒子を、シリカおよび/またはアルミナや有機素材による表面処理を施してもよい。さらに、磁性体粒子は特開平6-161032号に記載された如くその表面にシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。又特開4-259911号、同5-81652号に記載の表面に無機、有機物を被覆した磁性体粒子も使用できる。

【0130】磁性体粒子に用いられるバインダーは、特開4-219569に記載の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、放射線硬化性樹脂、反応型樹脂、酸、アルカリ又は生分解性ポリマー、天然物重合体(セルロース誘導体、糖誘導体など)およびそれらの混合物を使用することができる。上記の樹脂の $T_g$ は $-40^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 、重量平均分子量は0.2万 $\sim$ 100万である。例えばビニル系共重合体、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリプロピオネートなどのセルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂を挙げることができ、ゼラチンも好ましい。特にセルロースジ(トリ)アセテートが好ましい。バインダーは、エポキシ系、アジリジン系、イソシアネート系の架橋剤を添加して硬化処理することができる。イソシアネート系の架橋剤としては、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、などのイソシアネート類、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの反応生成物(例えば、トリレンジイソシアネート3molとトリメチロールプロパン1molの反応生成物)、及びこれらのイソシアネート類の縮合に

32

より生成したポリイソシアネートなどがあげられ、例えば特開平6-59357に記載されている。

【0131】前述の磁性体を上記バインダー中に分散する方法は、特開平6-35092に記載されている方法のように、ニーダー、ピン型ミル、アニュラー型ミルなどが好ましく併用も好ましい。特開平5-088283に記載の分散剤や、その他の公知の分散剤が使用できる。磁気記録層の厚みは $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ である。磁性体粒子とバインダーの重量比は好ましくは0.5:100 $\sim$ 60:100からなり、より好ましくは1:100 $\sim$ 30:100である。磁性体粒子の塗布量は $0.005 \sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは $0.01 \sim 2\text{g}/\text{m}^2$ 、さらに好ましくは $0.02 \sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ である。磁気記録層の透過イエロー濃度は、0.01 $\sim$ 0.50が好ましく、0.03 $\sim$ 0.20がより好ましく、0.04 $\sim$ 0.15が特に好ましい。磁気記録層は、写真用支持体の裏面に塗布又は印刷によって全面またはストライプ状に設けることができる。磁気記録層を塗布する方法としてはエアードクター、ブレード、エアナイフ、スクイズ、含浸、リバースロール、トランスファーロール、グラビヤ、キス、キャスト、スプレイ、ディップ、バー、エクストリュージョン等が利用でき、特開平5-341436等に記載の塗布液が好ましい。

【0132】磁気記録層に、潤滑性向上、カール調節、帯電防止、接着防止、ヘッド研磨などの機能を合せ持たせてもよいし、別の機能性層を設けて、これらの機能を付与させてもよく、粒子の少なくとも1種以上がモース硬度が5以上の非球形無機粒子の研磨剤が好ましい。非球形無機粒子の組成としては、酸化アルミニウム、酸化クロム、二酸化珪素、二酸化チタン、シリコンカーバイド等の酸化物、炭化珪素、炭化チタン等の炭化物、ダイヤモンド等の微粉末が好ましい。これらの研磨剤は、その表面をシランカップリング剤又はチタンカップリング剤で処理されてもよい。これらの粒子は磁気記録層に添加してもよく、また磁気記録層上にオーバーコート(例えば保護層、潤滑剤層など)しても良い。この時使用するバインダーは前述のものが使用でき、好ましくは磁気記録層のバインダーと同じものがよい。磁気記録層を有する感材については、US 5,336,589、同5,250,404、同5,229,259、同5,215,874、EP 466,130に記載されている。

【0133】次に本発明に好ましく用いられるポリエステル支持体について記すが、後述する感材、処理、カートリッジ及び実施例なども含め詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。本発明に用いられるポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2,6-,1,5-,1,4-,及び2,7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサングリ

33

タノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは、2, 6-ナフタレンジカルボン酸を50モル%~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン-2, 6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5, 000ないし200, 000である。本発明のポリエステルのTgは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。

【0134】次に、ポリエステル支持体は、巻き癖をつきにくくするために熱処理温度は40℃以上Tg未満、より好ましくはTg-20℃以上Tg未満で熱処理を行う。熱処理はこの温度範囲内の一定温度で実施してもよく、冷却しながら熱処理してもよい。この熱処理時間は、0.1時間以上1500時間以下、さらに好ましくは0.5時間以上200時間以下である。支持体の熱処理は、ロール状で実施してもよく、またウェブ状で搬送しながら実施してもよい。表面に凹凸を付与し（例えばSnO<sub>2</sub>やSb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の導電性無機微粒子を塗布する）、面状改良を図ってもよい。又端部にローレットを付与し端部のみ少し高くすることで巻芯部の切り口写りを防止するなどの工夫を行うことが望ましい。これらの熱処理は支持体製膜後、表面処理後、バック層塗布後（帯電防止剤、滑り剤等）、下塗り塗布後のどの段階で実施してもよい。好ましいのは帯電防止剤塗布後である。

【0135】このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin、日本化薬製のKayaset等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

【0136】次に、本発明では支持体と感材構成層を接着させるために、表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

【0137】次に、下塗法について述べると、単層でもよく2層以上でもよい。下塗層用バインダーとしては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ブタジエン、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸などの中から選ばれた単量体を出発原料とする共重合体を始めとして、ポリエチレンイミン、エポキシ樹脂、グラフト化ゼラチン、ニトロセルロース、ゼラチンが挙げられる。支持体を膨潤させる化合物としてレゾルシンとp-クロルフェノールがある。下塗層にはゼラチン硬化剤としてはクロム塩（クロム明ばんなど）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドなど）、イソシア

34

ネート類、活性ハロゲン化合物（2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンなど）、エピクロルヒドリン樹脂、活性ビニルスルホン化合物などを挙げることができる。SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、無機物微粒子又はポリメチルメタクリレート共重合体微粒子（0.01~10μm）をマット剤として含有させてもよい。

【0138】また、本発明においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。

【0139】帯電防止剤として最も好ましいものは、ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、BaO、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の中から選ばれた少くとも1種の体積抵抗率が10<sup>7</sup>Ω・cm以下、より好ましくは10<sup>5</sup>Ω・cm以下である粒子サイズ0.001~1.0μm結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物（Sb, P, B, In, S, Si, Cなど）の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。

【0140】感材への含有量としては、5~500mg/m<sup>2</sup>が好ましく特に好ましくは10~350mg/m<sup>2</sup>である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は1/300~100/1が好ましく、より好ましくは1/100~100/5である。

【0141】本発明の感材には滑り性がある事が好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数が0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す（25℃、60%RH）。この評価において相手材として感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。

【0142】本発明に使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

【0143】本発明の感材にはマット剤が有る事が好ましい。マット剤としては乳剤面、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マット剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレート/メタクリル酸=9/1又は5/5（モル比））、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては0.8~10μmが好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の0.9~1.1倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好まし

35

い。また、マット性を高めるために $0.8\mu\text{m}$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート ( $0.2\mu\text{m}$ )、ポリ (メチルメタクリレート / メタクリル酸=9/1 (モル比)、 $0.3\mu\text{m}$ )、ポリスチレン粒子 ( $0.25\mu\text{m}$ )、コロイダルシリカ ( $0.03\mu\text{m}$ ) が挙げられる。

【0144】次に、本発明で用いられるフィルムパトローネについて記載する。本発明で使用されるパトローネの主材料は金属でも合成プラスチックでもよい。

【0145】好ましいプラスチック材料はポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニルエーテルなどである。更に本発明のパトローネは、各種の帯電防止剤を含有してもよくカーボンブラック、金属酸化物粒子、ノニオン、アニオン、カチオン及びベタイン系界面活性剤又はポリマー等を好ましく用いることが出来る。これらの帯電防止されたパトローネは特開平1-312537、同1-312538に記載されている。特に $25^{\circ}\text{C}$ 、 $25\%\text{RH}$ での抵抗が $10^{12}\Omega$ 以下が好ましい。通常プラスチックパトローネは、遮光性を付与するためにカーボンブラックや顔料などを練り込んだプラスチックを使って製作される。パトローネのサイズは現在135サイズのままでよいし、カメラの小型化には、現在の135サイズの $25\text{mm}$ のカートリッジの径を $22\text{mm}$ 以下とすることも有効である。パトローネのケースの容積は、 $30\text{cm}^3$ 以下好ましくは $25\text{cm}^3$ 以下とすることが好ましい。パトローネおよびパトローネケースに使用されるプラスチックの重量は $5\text{g}\sim 15\text{g}$ が好ましい。

【0146】更に本発明で用いられる、スプールを回転してフィルムを送り出すパトローネでもよい。またフィルム先端がパトローネ本体内に収納され、スプール軸をフィルム送り出し方向に回転させることによってフィルム先端をパトローネのポート部から外部に送り出す構造でもよい。これらはUS 4,834,306、同 5,226,613に開示されている。本発明に用いられる写真フィルムは現像前のいわゆる生フィルムでもよいし、現像処理された写真フィルムでもよい。又、生フィルムと現像済みの写真フィルムが同じ新パトローネに収納されていてもよいし、異なるパトローネでもよい。

【0147】本発明のカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム (以下、APシステムという) 用ネガフィルムとしても好適であり、富士写真フィルム (株) (以下、富士フィルムという) 製NEXIA A、NEXIA F、NEXIA H (順にISO 200/100/400) のようにフィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げることができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、富士フィルム製エピオンシリーズ (エピオン300Z等) 等のAPシステム用カメラに装填して用いられる。また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フィルム製フジカラー写真用スーパーリムのようなレンズ付きフィルムにも好適である。

36

【0148】これらにより撮影されたフィルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

【0149】(1) 受付 (露光済みカートリッジフィルムをお客様からお預かり)

(2) デタッチ工程 (カートリッジから、フィルムを現像工程用の中間カートリッジに移す)

(3) フィルム現像

(4) リアタッチ工程 (現像済みのネガフィルムを、もとのカートリッジに戻す)

(5) プリント (C/H/P 3タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー [好ましくは富士フィルム製SUPER FA8] に連続自動プリント)

(6) 照合・出荷 (カートリッジとインデックスプリントをIDナンバーで照合し、プリントとともに出荷)。

【0150】これらのシステムとしては、富士フィルムミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238 及び富士フィルムデジタルラボシステム フロンティアが好ましい。ミニラボチャンピオンのフィルムプロセサーとしてはFP922AL/FP562B/FP562B、AL/FP362B/FP362B、AL が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCN-16L及びCN-16Qである。プリンタープロセサーとしては、PP3008AR/PP3008A/PP1828AR/PP1828A/PP1258AR/PP1258A/PP728AR/PP728A が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCP-47L及びCP-40FAII である。フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセサー SP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセサー LP-1000P もしくはレーザープリンター LP-1000Wが用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フィルムのDT200/DT100 及びAT200/AT100 が好ましい。

【0151】APシステムは、富士フィルムのデジタルイメージワークステーションAladdin1000を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Aladdin 1000に現像済みAPシステムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、 $35\text{mm}$ フィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフィー3000によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000は、デジタル情報を直接フロッピー (登録商標) ディスクやZip ディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

【0152】一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレイヤーAP

37

-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、Zip ディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリーを用いてパソコン上で様々な加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適であ

ExC : シアンカプラー  
ExM : マゼンタカプラー  
ExY : イエローカプラー  
ExS : 増感色素

各成分に対応する数字は、g/m<sup>2</sup>単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀

(試料101)

第1層 (第1ハレーション防止層)

塩臭化銀乳剤P

ゼラチン

ExC-1

ExC-3

Cpd-2

HBS-1

HBS-2

【0157】

第2層 (第2ハレーション防止層)

ゼラチン

ExM-1

ExF-1

HBS-1

固体分散染料 ExF-2

【0158】

第3層 (中間層)

ExC-2

ポリエチルアクリレートラテックス

ゼラチン

【0159】

第4層 (低感度赤感乳剤層)

塩沃臭化銀乳剤A

ExS-1

ExS-2

ExS-3

ExS-4

ExS-12

ExC-1

ExC-3

38

る。

【0153】現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1ポップKG又はカートリッジファイル16が好ましい。

【0154】

【実施例】<実施例1>下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料である試料101を作製した。

【0155】(感光層組成) 各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

UV : 紫外線吸収剤

HBS : 高沸点有機溶剤

H : ゼラチン硬化剤

1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

【0156】

銀	0.01
	0.89
	0.002
	0.002
	0.001
	0.004
	0.002。

	0.507
	0.050
	2.0×10 <sup>-3</sup>
	0.074
	0.030。

	0.029
	0.080
	0.310。

銀	0.353
	3.8×10 <sup>-4</sup>
	1.0×10 <sup>-5</sup>
	2.4×10 <sup>-4</sup>
	1.0×10 <sup>-4</sup>
	2.7×10 <sup>-4</sup>
	0.111
	0.046

39

ExC-4	0.072
ExC-5	0.011
ExC-6	0.003
Cpd-2	0.025
Cpd-4	0.025
HBS-1	0.17
ゼラチン	0.89。

【0160】

## 第5層（中感度赤感乳剤層）

塩沃臭化銀乳剤B	銀	0.38
塩沃臭化銀乳剤C	銀	0.44
ExS-1		$4.8 \times 10^{-4}$
ExS-2		$1.8 \times 10^{-5}$
ExS-3		$2.8 \times 10^{-4}$
ExS-4		$0.7 \times 10^{-4}$
ExS-12		$1.8 \times 10^{-4}$
ExC-2		0.029
ExC-3		0.023
ExC-4		0.15
ExC-5		0.016
ExC-6		0.007
Cpd-2		0.036
Cpd-4		0.028
HBS-1		0.16
ゼラチン		1.18。

【0161】

## 第6層（高感度赤感乳剤層）

塩沃臭化銀乳剤D	銀	1.39
ExS-1		$3.4 \times 10^{-4}$
ExS-2		$1.4 \times 10^{-5}$
ExS-3		$2.2 \times 10^{-4}$
ExS-4		$0.5 \times 10^{-4}$
ExS-12		$1.8 \times 10^{-4}$
ExC-3		0.09
ExC-6		0.025
ExC-7		0.010
ExY-5		0.008
Cpd-2		0.046
Cpd-4		0.077
HBS-1		0.25
HBS-2		0.12
ゼラチン		2.12。

【0162】

## 第7層（中間層）

Cpd-1	0.089
固体分散染料ExF-4	0.030
HBS-1	0.050
ポリエチルアクリレートラテックス	0.83
ゼラチン	0.89。

【0163】

41

## 第8層（赤感層へ重層効果を与える層）

塩沃臭化銀乳剤E	銀	0. 5 4 0
ExS-6		$2. 8 \times 10^{-4}$
ExS-10		$5. 9 \times 10^{-4}$
Cpd-4		0. 0 3 0
ExM-2		0. 0 9 2
ExM-3		0. 0 2 4
ExY-1		0. 0 3 1
HBS-1		0. 0 8 5
HBS-3		0. 0 0 3
ゼラチン		0. 5 0.

【0164】

## 第9層（低感度緑感乳剤層）

塩沃臭化銀乳剤F	銀	0. 3 5
塩沃臭化銀乳剤G	銀	0. 2 5
塩沃臭化銀乳剤H	銀	0. 3 9
ExS-4		$1. 4 \times 10^{-5}$
ExS-5		$1. 0 \times 10^{-4}$
ExS-6		$1. 9 \times 10^{-4}$
ExS-7		$3. 7 \times 10^{-5}$
ExS-8		$1. 0 \times 10^{-4}$
ExS-12		$1. 0 \times 10^{-4}$
ExS-13		$6. 2 \times 10^{-4}$
ExM-2		0. 3 3
ExM-3		0. 0 4 4
ExC-7		0. 0 0 3
HBS-1		0. 2 8
HBS-3		0. 0 1
HSB-4		0. 2 7
ゼラチン		1. 3 9.

【0165】

## 第10層（中感度緑感乳剤層）

塩沃臭化銀乳剤I	銀	0. 4 8
ExS-4		$2. 3 \times 10^{-5}$
ExS-7		$1. 0 \times 10^{-4}$
ExS-8		$2. 3 \times 10^{-4}$
ExS-12		$1. 0 \times 10^{-4}$
ExS-13		$8. 2 \times 10^{-4}$
ExM-2		0. 0 3 3
ExM-3		0. 0 3 0
ExY-1		0. 0 0 6
ExM-4		0. 0 2 8
HBS-1		0. 0 6 4
HBS-3		$2. 1 \times 10^{-3}$
ゼラチン		0. 4 0.

【0166】

## 第11層（高感度緑感乳剤層）

塩沃臭化銀乳剤I	銀	0. 1 7
塩沃臭化銀乳剤J	銀	0. 7 6
ExS-4		$2. 1 \times 10^{-5}$

43

ExS-7	1. 0×10 <sup>-4</sup>
ExS-8	1. 9×10 <sup>-4</sup>
ExS-12	1. 0×10 <sup>-4</sup>
ExS-13	5. 2×10 <sup>-4</sup>
ExC-6	0. 004
ExM-1	0. 013
ExM-3	0. 033
ExM-4	0. 022
ExM-5	0. 004
ExY-5	0. 003
ExM-2	0. 013
Cpd-3	0. 004
Cpd-4	0. 007
HBS-1	0. 18
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 099
ゼラチン	1. 11。

【0167】

## 第12層(中間層)

Cpd-1	0. 16
HBS-1	0. 082
ゼラチン	1. 057。

【0168】

## 第13層(低感度青感乳剤層)

塩沃臭化銀乳剤K	銀	0. 22
塩沃臭化銀乳剤L	銀	0. 34
塩沃臭化銀乳剤M	銀	0. 14
ExS-9		1. 0×10 <sup>-4</sup>
ExS-11		1. 2×10 <sup>-4</sup>
ExS-14		4. 2×10 <sup>-4</sup>
ExC-8		0. 012
ExY-1		0. 032
ExY-2		0. 74
ExY-3		0. 12
ExY-4		0. 005
Cpd-2		0. 10
Cpd-3		4. 0×10 <sup>-3</sup>
HBS-1		0. 24
ゼラチン		1. 41。

【0169】

## 第14層(高感度青感乳剤層)

塩沃臭化銀乳剤N	銀	1. 16
ExS-9		1. 6×10 <sup>-4</sup>
ExS-14		4. 5×10 <sup>-4</sup>
ExY-2		0. 30
ExY-3		0. 06
ExY-6		0. 064
Cpd-2		0. 075
Cpd-3		1. 0×10 <sup>-3</sup>
HBS-1		0. 10
ゼラチン		0. 90。



45

46

【0170】

## 第15層(第1保護層)

UV-1	0.21
UV-2	0.13
UV-3	0.20
UV-4	0.025
F-18	0.009
HBS-1	0.12
HBS-4	$5.0 \times 10^{-2}$
ゼラチン	2.3.

【0171】

## 第16層(第2保護層)

H-1	0.40
B-1 (直径1.7 $\mu\text{m}$ )	$5.0 \times 10^{-2}$
B-2 (直径1.7 $\mu\text{m}$ )	0.15
B-3	0.05
S-1	0.20
ゼラチン	0.75.

【0172】更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-5、B-4ないしB-6、F-1ないしF-19及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム

塩、カルシウム塩等が含有されている。上記に略号で示した乳剤のBr含量、I含有量及び粒子サイズ等を下記表1に示す。

【0173】

【表1】

表 1

乳剤名	平均3-ド含有量 (mol%)	粒子間3-ド分布にかかる変動係数	Br含有量 (mol%)	I含有量 (mol%)	平均粒径 (球相当径; $\mu\text{m}$ )	球相当径の変動係数 (%)	投影面積 (円相当径; $\mu\text{m}$ )	投影面積径/厚み比	粒子形状
乳剤A	3.9	20	3.0	0.02	0.40	19	0.55	4.0	平板状粒子
B	5.1	17	2.0	0.01	0.54	21	0.86	6.0	平板状粒子
C	7.0	18	3.0	0.01	0.90	22	1.50	7.0	平板状粒子
D	4.2	17	2.0	0.03	1.10	18	2.07	10.0	平板状粒子
E	7.2	22	2.0	0.03	0.90	22	1.50	7.0	平板状粒子
F	2.6	18	3.0	0.02	0.30	19	0.38	3.0	平板状粒子
G	4.0	17	2.0	0.02	0.50	19	0.70	4.2	平板状粒子
H	5.3	18	1.0	0.02	0.60	17	1.00	7.0	平板状粒子
I	5.5	16	3.0	0.02	0.78	15	1.30	7.0	平板状粒子
J	7.2	19	3.0	0.02	0.97	18	1.88	11.0	平板状粒子
K	1.7	18	4.0	0.02	0.40	16	0.55	4.0	平板状粒子
L	8.7	22	4.0	0.03	0.60	18	1.05	8.0	平板状粒子
M	7.0	20	5.0	0.02	0.80	19	1.34	7.0	平板状粒子
N	6.5	22	6.0	0.04	1.40	24	2.80	12.0	平板状粒子
P	0.9	—	1.0	0	0.07	—	0.07	1.0	均一構造

【0174】表1において、

(2) 乳剤A～Nは特開平10-221827号の実施例6に従い、最適に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

(3) 平板状粒子の主平面は(111)面であり、特開平10-221827号の実施例4より添加条件、添加剤量等を変更することにより調製された。添加されている分光増感色素は各感光層記載の化合物に従う。

(4) 平板状粒子には特開平3-237450号に記載されているような転位線が高圧電子顕微鏡を用いて観察されている。

(5) 乳剤A～Nは、すべてアスペクト比2以上の粒子が全投影面積の100%を占める。

【0175】有機固体分散染料の分散物の調製

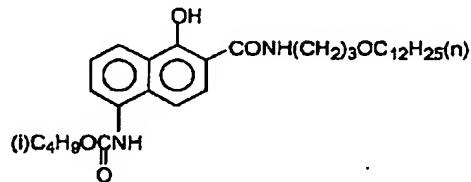
下記、ExF-2を次の方法で分散した。即ち、水2

50 1.7mL及び5%水溶液のp-オクチルフェノキシエト

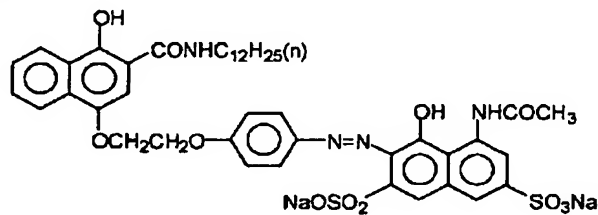
47

キシエトキシエタンスルホン酸ソーダ 3 mL 並びに 5 % 水溶液の p-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル (重合度 10) 0.5 g とを 700 mL のポットミルに入れ、染料 ExF-2 を 5.0 g と酸化ジルコニウムビーズ (直径 1 mm) 500 mL を添加して内容物を 2 時間分散した。この分散には中央工機製の BO 型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5 %ゼラチン水溶液 8 g に添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒

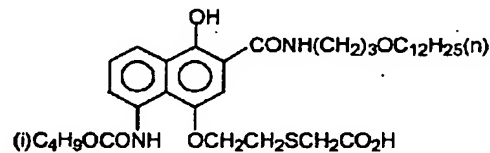
ExC-1



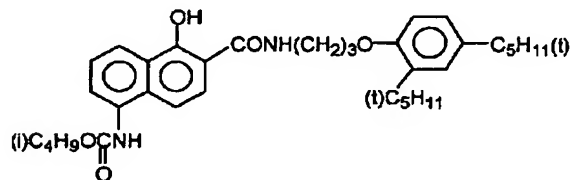
ExC-2



ExC-3



ExC-4



【0179】

径は 0.44 μm であった。

【0176】同様に、ExF-4 の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径はそれぞれ、0.45 μm であった。

【0177】上記各層の形成に用いた化合物は、以下に示すとおりである。

【0178】

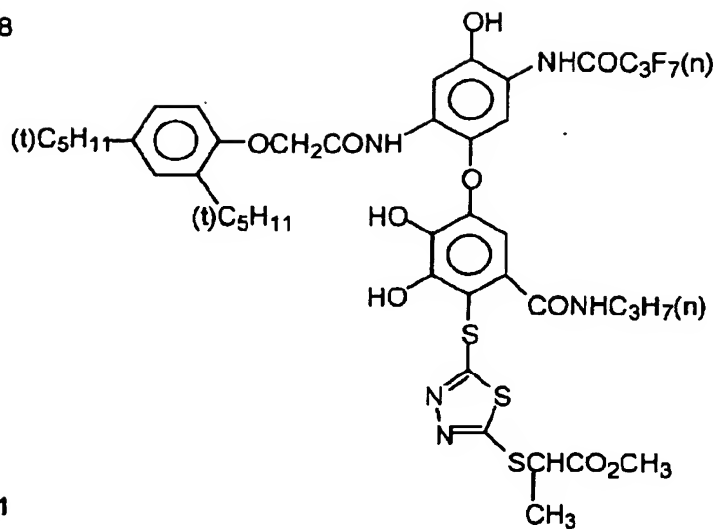
【化5】

【化6】

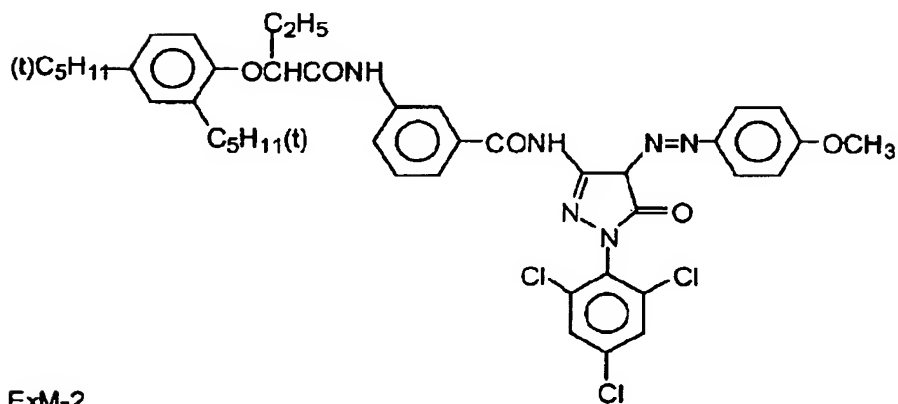


52

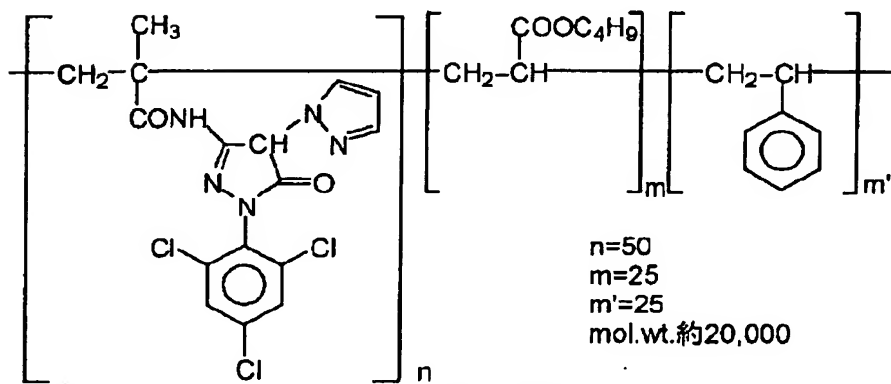
ExC-8



**ExM-1**



ExM-2

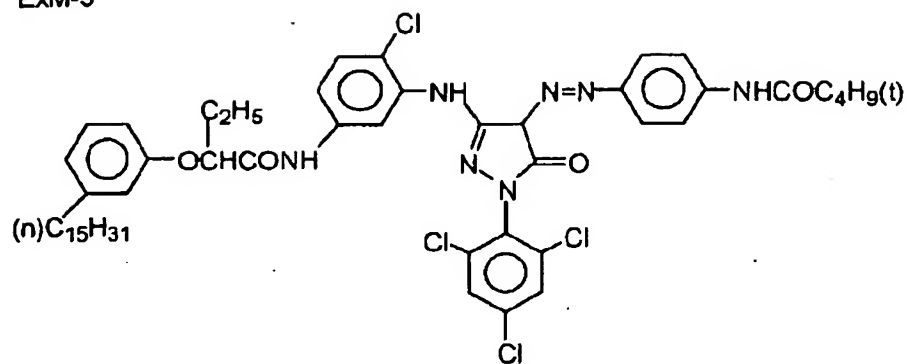


【 0 1 8 1 】

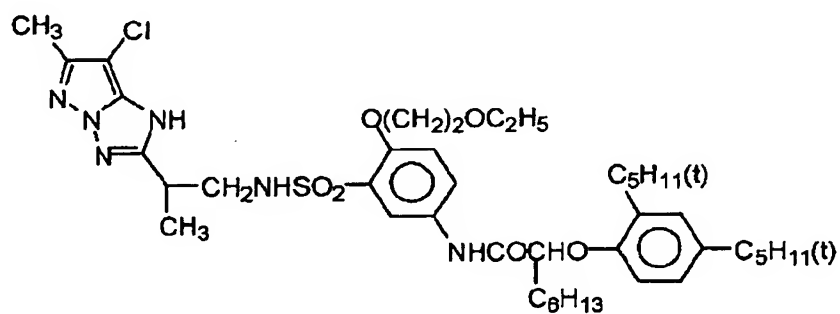
【化8】

54

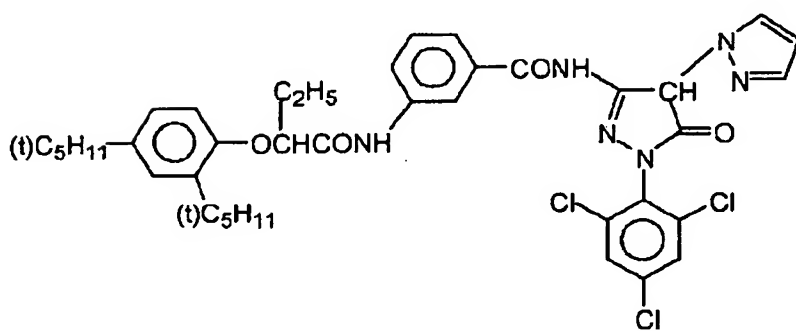
**ExM-3**



ExM-4



EXM-5

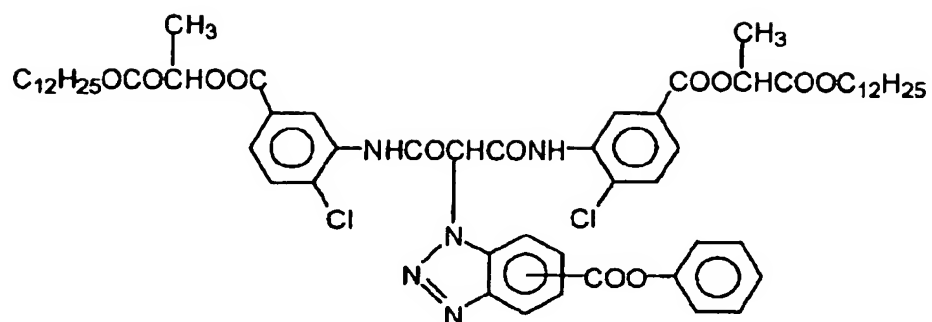


【0 1 8 2】

【化9】

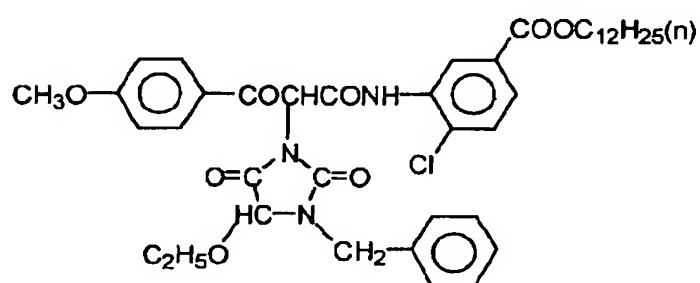
55

ExY-1

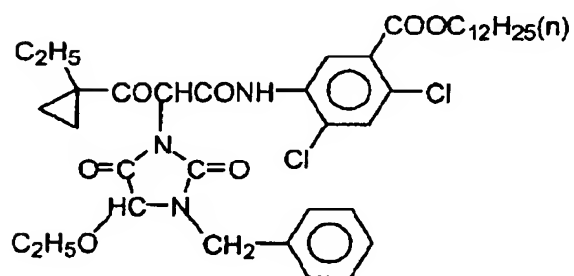


56

ExY-2



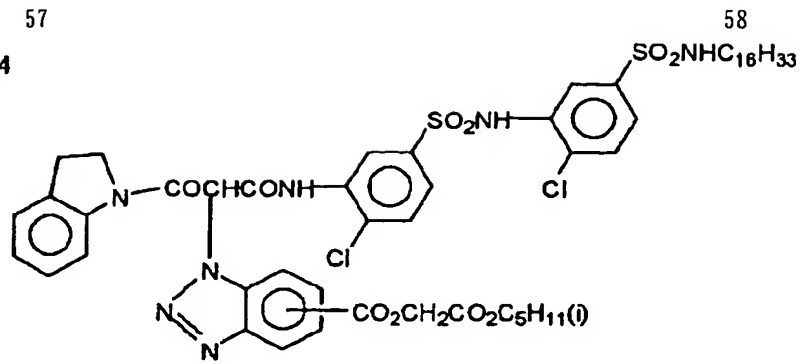
ExY-3



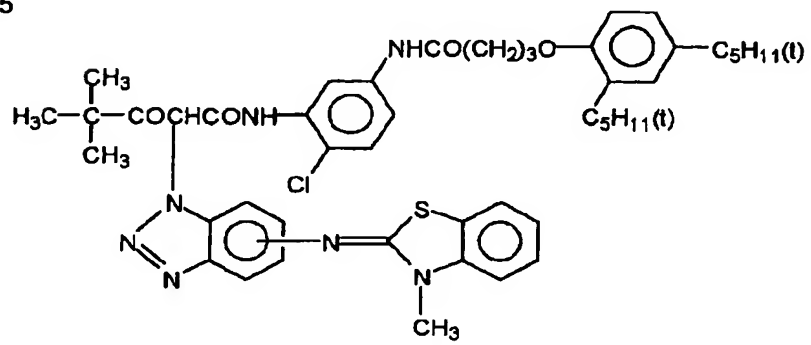
【0183】

【化10】

57  
ExY-4

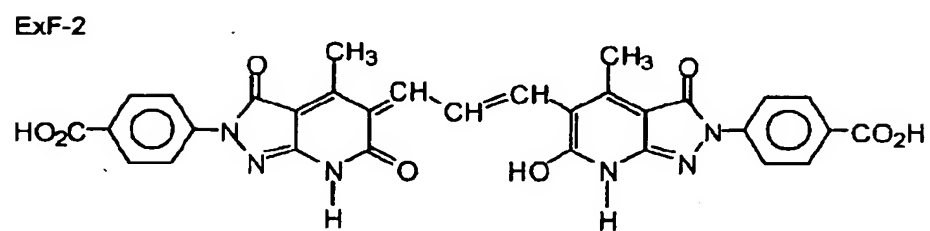
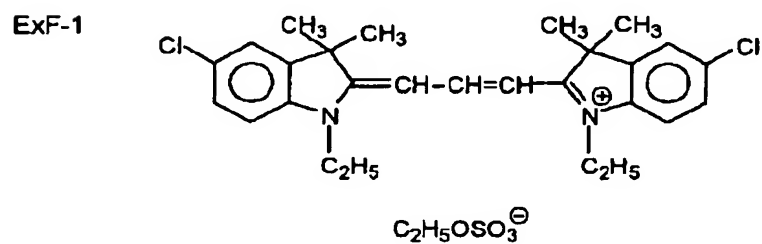
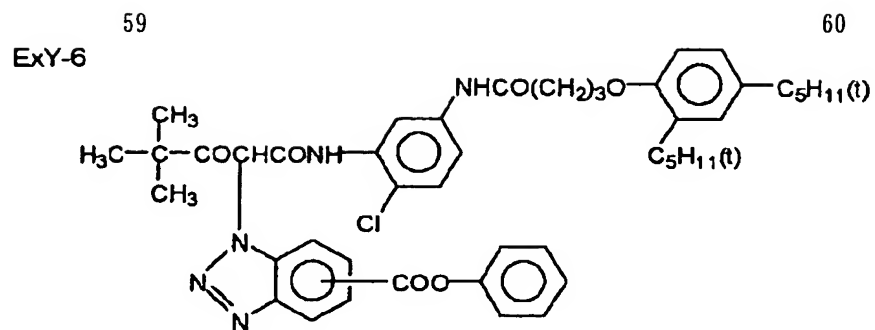


ExY-5



【0184】

【化11】

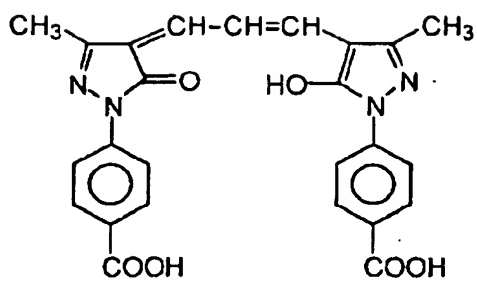


【 0 1 8 5 】

【 化 1 2 】

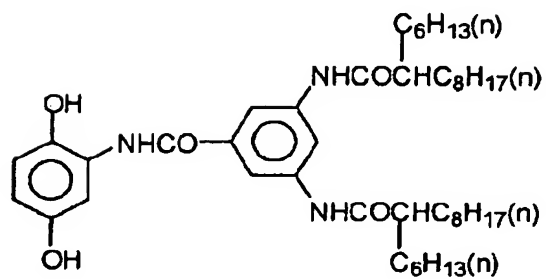


61  
ExF-4

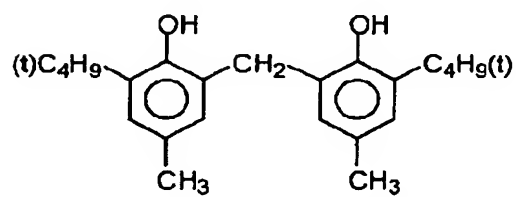


62

Cpd-1

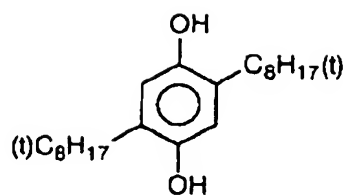


Cpd-2

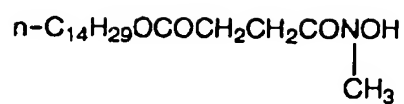


[ 0 1 8 6 ]

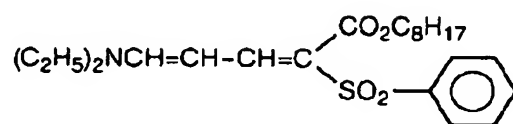
[ 化 1 3 ]

63  
Cpd-3

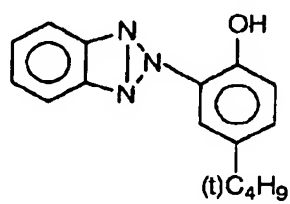
Cpd-4



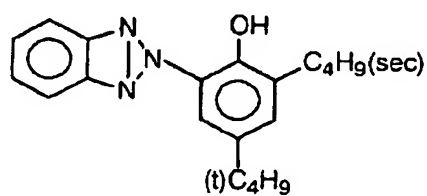
UV-1 (例示化合物U-31と同じ)



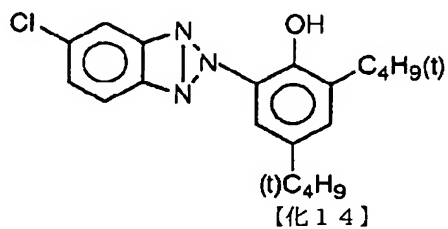
UV-2 (例示化合物U-1と同じ)



UV-3 (例示化合物U-6と同じ)



UV-4 (例示化合物U-11と同じ)



65

HBS-1

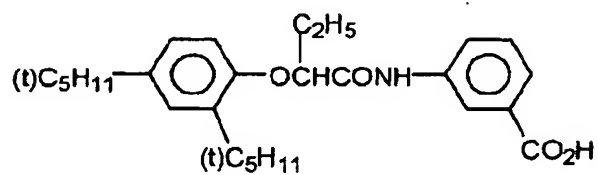
トリクレジルホスフェート

66

HBS-2

ジ-n-ブチルフタレート

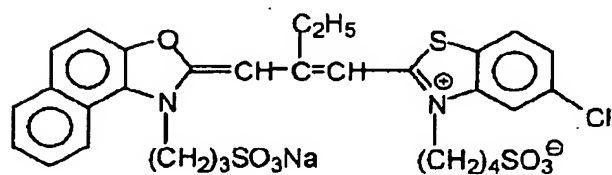
HBS-3



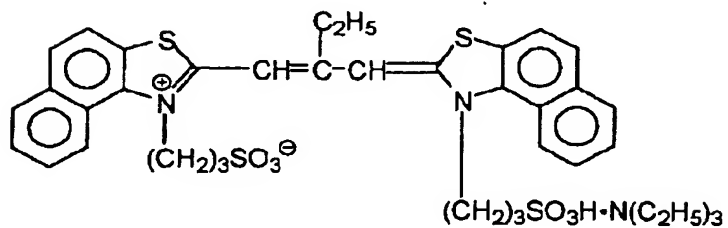
HBS-4

トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート

ExS-1



ExS-2



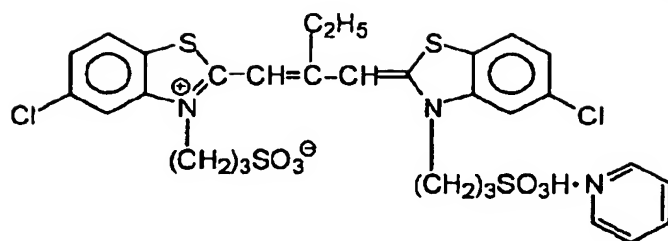
【0188】

【化15】

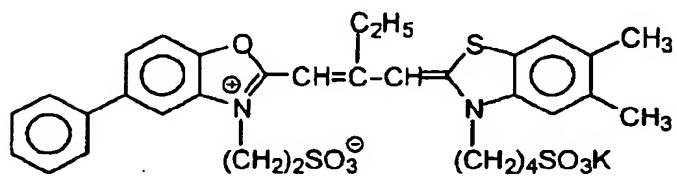
67

68

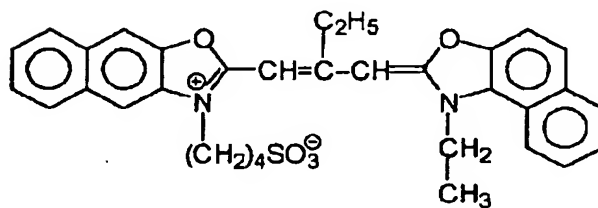
ExS-3



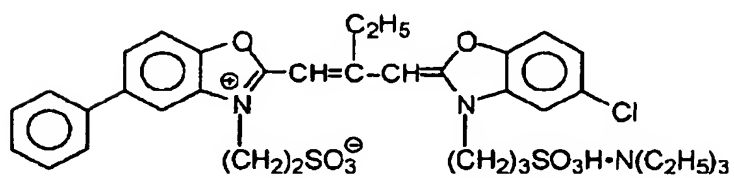
ExS-4



ExS-5

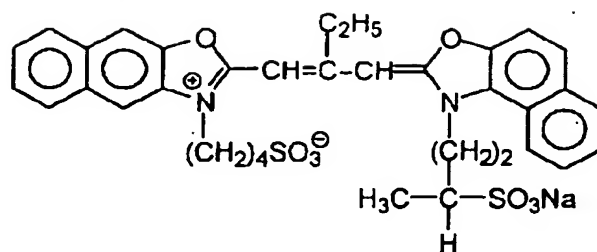


ExS-6



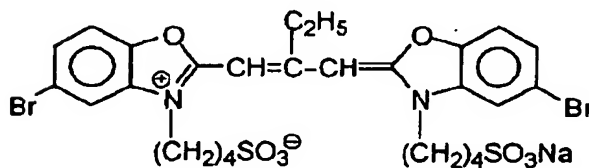
[ 0 1 8 9 ]

[ 化 1 6 ]

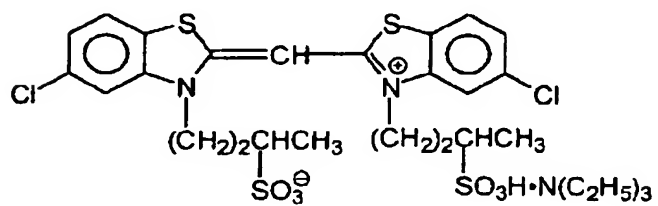
69  
ExS-7

70

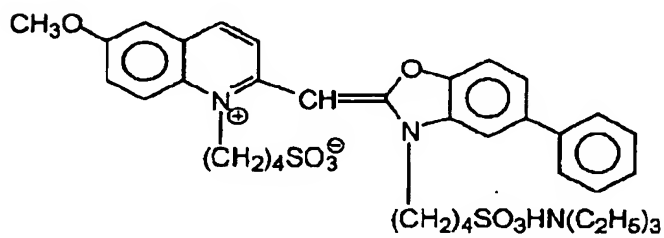
ExS-8



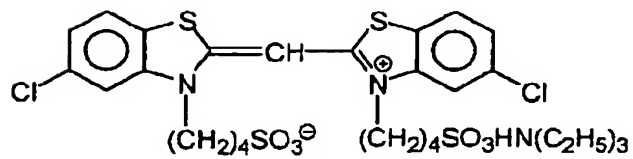
ExS-9



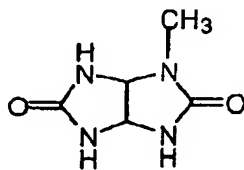
ExS-10



ExS-11

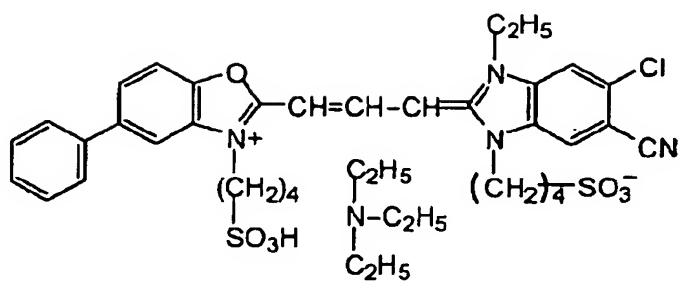


S-1



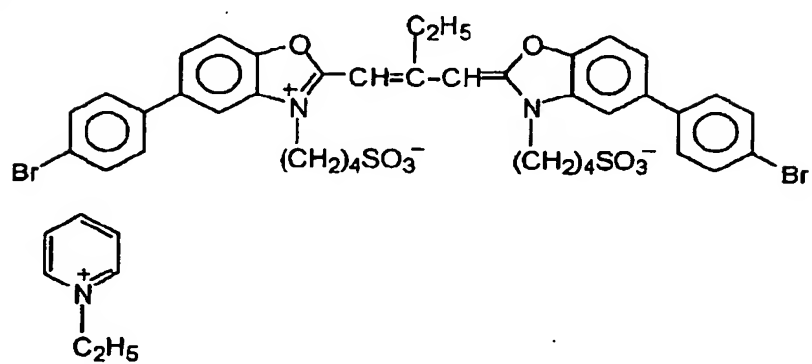
{ 0 1 9 0 }

【化 1 7】

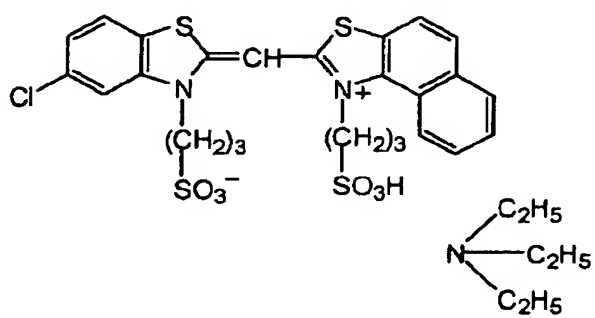
71  
ExS-12

72

ExS-13



ExS-14

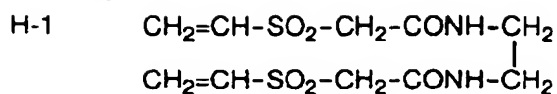


【0191】

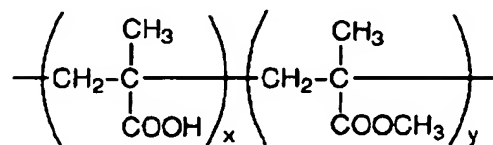
【化18】

73

74

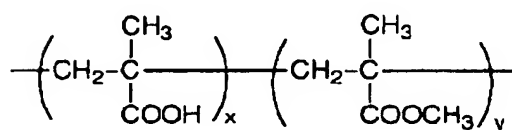


B-1



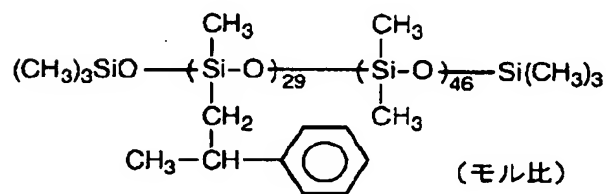
$x/y=10/90$  (質量比)  
平均分子量：約35,000

B-2



$x/y=40/60$  (質量比)  
平均分子量：約20,000

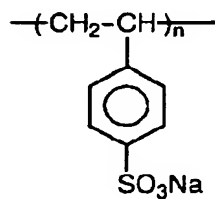
B-3



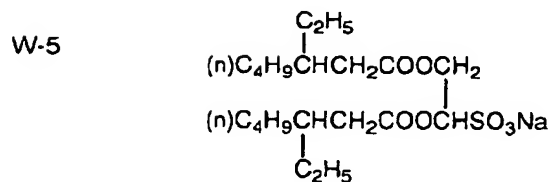
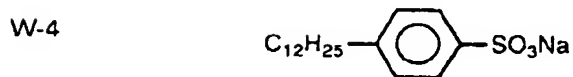
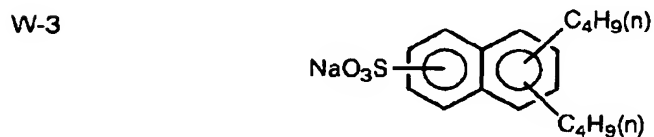
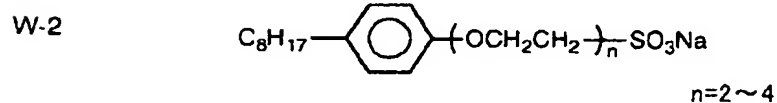
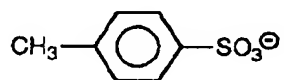
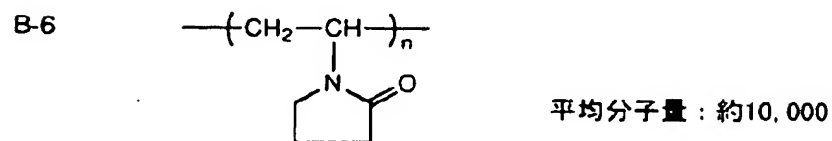
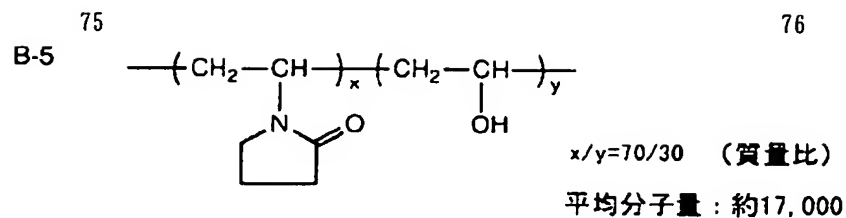
(モル比)

平均分子量：約8,000

B-4



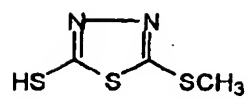
平均分子量：約750,000





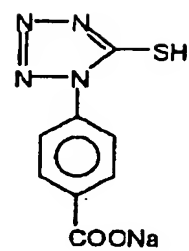
77

F-1

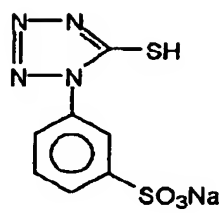


78

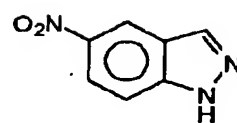
F-2



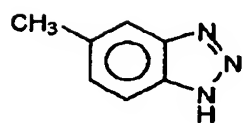
F-3



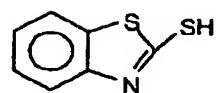
F-4



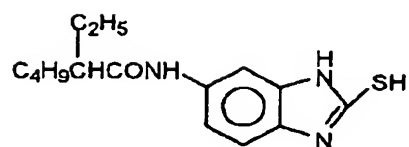
F-5



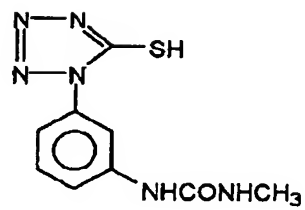
F-6



F-7



F-8

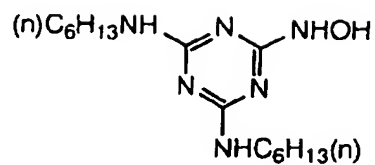


【 0 1 9 4 】

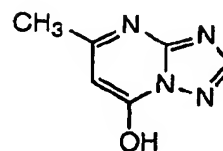
【 化 2 1 】

80

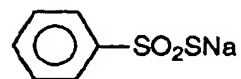
F-10



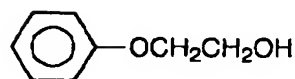
F-12



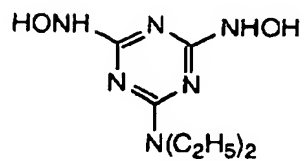
F-14



**F-16**



F-18



【0 1 9 6】



【表 2】

81

82

表 2

試料 No.	第 15 層 (g/m <sup>2</sup> )			弾性率(第 15 層) ／弾性率(第 14 層)	圧力性
	高沸点 有機溶媒	ポリマー	ゼラチン		
101 (比較例)	HBS-1 (0.120) HBS-4 (0.050)	-	2.30	1.50	100
102 (比較例)	HBS-1 (0.085) HBS-5 (0.085)	-	2.30	1.60	98
103 (本発明)	HBS-1 (0.120) HBS-4 (0.050)	-	4.00	2.90	82
104 (本発明)	HBS-1 (0.060) HBS-4 (0.025)	P-57 (0.085)	2.30	3.10	71
105 (本発明)	-	P-57 (0.170)	2.30	3.60	61
106 (本発明)	-	P-34 (0.170)	2.30	3.45	63
107 (本発明)	-	P-68 (0.170)	2.30	3.55	60
108 (本発明)	-	P-57 (0.68)	2.30	8.22	75
109 (比較例)	-	P-57 (1.00)	2.30	11.04	97

【0197】得られた塗布試料を25℃で湿度64%に調湿された条件下で14日間放置した。25℃、64%に調湿した条件下で、10gの荷重をかけたレコード針を感材表面に走査させた後、下記に示す現像処理を行った。レコード針を走査させたことにより発生したスジ状のカブリをイエロー濃度として測定した。結果は試料1

01に対する相対値として表した。この値が小さい程、耐圧力性が優れており好ましい。

【0198】表2より耐圧力性が比較例の試料に比べて好ましく改良されていることが明らかである。

【0199】試料の現像処理方法を下記に示す。

【0200】

<処理工程>	<温度>	<時間>	<補充量*>	<タンク容量>
カラー現像	35℃	45秒	161 mL	17 L
漂白定着	35℃	45秒	215 mL	17 L
リンス①	35℃	20秒	-	10 L
リンス②	35℃	20秒	-	10 L
リンス③	35℃	20秒	360 mL	10 L
乾燥	80℃	60秒		

(\* 感光材料1m<sup>2</sup>当たりの補充量)

(リンス③→①への3タンク向流方式とした)。

【0201】

<カラー現像液>	<タンク液>	<補充液>
水	700 mL	700 mL
エチレンジアミン四酢酸	3.0 g	3.0 g
1, 2-ジヒドロキシベンゼン		
- 4, 6-ジスルホン酸 2ナトリウム塩	0.5 g	0.5 g
トリエタノールアミン	12.0 g	12.0 g
塩化カリウム	1.6 g	-
臭化カリウム	0.01 g	-

83		84
炭酸カリウム	27.0 g	27.0 g
蛍光増白剤 (WHITBX 4B 住友化学製)	1.0 g	2.5 g
亜硫酸ナトリウム	0.1 g	0.2 g
ジナトリウム-N, N-ビス (スルホナートエチル) ヒドロキシルアミン	8.0 g	10.0 g
N-エチル-N- (β-メタンスルホンアミドエチル) -3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	5.0 g	7.1 g
水を加えて	1000 mL	1000 mL
pH (25℃)	10.05	10.45.

【0202】

&lt;漂白定着液&gt;

(タンク液と補充液は同じ)

水	600 mL
チオ硫酸アンモニウム (700 g/L)	100 mL
エチレンジアミン四酢酸鉄 (III) アンモニウム	55 g
エチレンジアミン四酢酸	5 g
臭化アンモニウム	40 g
硝酸 (67%)	30 g
水を加えて	1000 mL
pH (25°) (酢酸及びアンモニア水にて)	5.8.

【0203】<実施例2>実施例1の試料101~107において、支持体の三酢酸セルロースフィルムの代わりに、米国特許第5,597,682号の実施例1における試料104に使用されている支持体、すなわち、該明細書第21欄第54行目~第23欄第29行目に記載の方法によって下引き層及びバック層を設け、熱処理されたPEN支持体を用いた。さらに、これらのサンプルを撮影機能付き包装ユニット (富士写真フイルム (株) 製フジカラー写ルンですーパースリム) に装填し、実施例1と同様に評価した。

【0204】その結果、実施例1同様の結果を得た。

【0205】<実施例3>実施例1の試料101~109において、表1の乳剤A~Pを表3のように変更し試料201~209を作成した。これらの試料を実施例1に記載と同様の方法で評価を行ったところ、実施例1と同様本発明の試料は圧力性に優れていた。

【0206】但し、試料201~209は若干迅速処理性に劣り、試料101~109と同等の階調を持たせるために実施例1記載の処理方法においてカラー現像の時間を45秒から75秒に変更して評価を行った。

30 【0207】

【表3】

表 3

乳剤名	粒子間ブロム 分布にかかる 変動係数	Br 含有量 (mol%)	I 含有量 (mol%)	平均粒径 (球相当径 : $\mu\text{m}$ )	球相当径の 変動係数 (%)	投影面径 (円相当径 : $\mu\text{m}$ )	投影面積径 ／厚み比	粒子形状
乳剤 A	25	10.0	0.02	0.20	28	0.22	2.0	平板状粒子
B	10	3.0	0.01	0.34	13	0.47	4.0	平板状粒子
C	12	4.0	0.01	0.70	15	1.05	5.0	平板状粒子
D	14	4.0	0.03	0.90	17	1.57	8.0	平板状粒子
E	20	5.0	0.03	0.70	23	1.05	5.0	平板状粒子
F	30	15.0	0.02	0.10	33	0.09	1.0	平板状粒子
G	10	3.0	0.02	0.30	13	0.34	2.2	平板状粒子
H	19	4.0	0.02	0.40	22	0.60	5.0	平板状粒子
I	20	5.0	0.02	0.58	23	0.87	5.0	平板状粒子
J	15	1.0	0.02	0.77	18	1.40	9.0	平板状粒子
K	27	20.0	0.02	0.20	30	0.22	2.0	平板状粒子
L	24	15.0	0.03	0.40	27	0.63	6.0	平板状粒子
M	22	28.0	0.02	0.60	25	0.90	5.0	平板状粒子
N	25	35.0	0.04	1.20	28	2.26	10.0	平板状粒子
P	—	1.0	0	0.07	—	0.07	1.0	均一構造

【0208】

【発明の効果】本発明を用いることにより、迅速処理適性に優れ、かつ耐圧力性に優れていて感光材料の取り扱い

時に発生する擦り傷状、押し傷状のカブリが抑制された感光材料を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H016 BB02 BB04 BC02 BC03 BD04  
BJ01  
2H023 BA02 BA04 CD02 CE01 GA00  
GA03

30